
Kinetik und Thermodynamik der Hydrothermalen Carbonisierung
(HTC) von Landschaftspflegematerial

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Tammo Rebling
aus Rheine

1. Referent:	Professor Dr. Adrian Schumpe
2. Referent:	Professor Dr. Uwe Schröder
3. Referentin:	Professorin Dr. Andrea Kruse
eingereicht am:	16.12.2015
mündliche Prüfung (Disputation) am:	25.04.2016

Druckjahr 2016

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

- T. Rebling, P. von Frieling, J. Buchholz, T. Greve (2015), Hydrothermal carbonization: combination of heat of reaction measurements and theoretical estimations, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 119(3), 1941-1953.
- T. Greve, T. Rebling, M. Röhrdanz, D. Neudeck (2014), Perspektiven zur nachhaltigen Nutzung von organischen Rest- und Abfallstoffen mittels Hydrothormaler Carbonisierung, Fachzeitschrift: Müll und Abfall, 02/2014.

Tagungsbeiträge:

- T. Greve, M. Wark, J. Ohlert, A. Loewen, H. Brookman, P. von Frieling, T. Rebling (2014), Aktueller Sachstand zur Hydrothermalen Carbonisierung für Bioabfall und Klärschlamm, Tagungsbeitrag zur stofflichen Verwertung von Klärschlämmen und Bioabfällen der DWA, 28./29.10.2014 Magdeburg.
- T. Greve, M. Wark, J. Ohlert, A. Loewen, H. Brookman, P. von Frieling, T. Rebling (2014), Stand und Perspektiven der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) für Bioabfall und Grüngut, Tagungsbeitrag des 8. Bad Hersfelder Biomasseforums 2014.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Labor für Verfahrenstechnik der Hochschule Osnabrück. Von 04/2011 bis 12/2014 bestand eine Förderung durch das EU-EFRE geförderte Verbundprojekte 'HTC in Niedersachsen'. Die Abschlussphase dieser Arbeit wurde durch ein Promotionsstipendium der Hochschule Osnabrück gefördert.

Ich bedanke mich bei Prof. Adrian Schumpe für die Betreuung der Dissertation als Mentor, bei Prof. Uwe Schröder für die Übernahme des 2. Referats sowie bei Prof. Peter Jomo Walla für die Übernahme des Promotionsvorsitzes. Für die Unterstützung in Osnabrück möchte ich Prof. Petra von Frieling danken.

Durch die Größe des Verbundprojektes habe ich mit vielen Personen intensiv und konstruktiv an der HTC gearbeitet. Für die gute Zusammenarbeit möchte ich allen Beteiligten herzlich danken. Namentlich möchte ich den Projektkoordinator Thomas Greve nennen. Durch seinen Optimismus und Einsatz hat er zum Erfolg des Projektes und dieser Arbeit beigetragen. Auch möchte ich Michael Röhrdanz für die Ernte und Bereitstellung der verwendeten Biomassen danken.

Den Studierenden, deren Abschlussarbeiten ich betreut habe, danke ich für die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Dr. Barbara Scholz-Böttcher möchte ich für die durchgeführten Analysen danken.

Für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die schöne Zeit möchte ich allen Mitarbeitern des Labors für Verfahrenstechnik danken. Ein besonderer Dank gilt Jörg Buchholz, der mit Rat und Tat jederzeit eine große Hilfe war.

Zu guter Letzt danke ich meinen Freunden und meiner Familie, die mir den nötigen Rückhalt gegeben haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Definitionen	2
1.2	Motivation und Hürden für die Entwicklung der HTC	3
1.3	Zielsetzung der Arbeit	6
2	Stand des Wissens	8
2.1	Einfluss hydrothormaler Bedingungen	8
2.2	Hydrothermale Reaktionen von Biomasse	13
2.2.1	Aufbau pflanzlicher Biomasse	13
2.2.2	Cellulose	15
2.2.3	Hemicellulose	18
2.2.4	Lignin	20
2.2.5	Reaktionsnetzwerk der HTC	21
2.3	Kinetik der HTC	25
2.3.1	Allgemeine kinetische Ansätze	28
2.3.2	Stoffspezifische - stöchiometrische Ansätze	35
2.3.3	Stoffspezifische - analytische Ansätze	38
2.3.4	Zusammenfassung und Erwartungen an ein neues kinetisches Modell	45
2.4	Thermodynamik der HTC	46
2.4.1	Experimentelle Bestimmung der Reaktionswärme	48
2.4.2	Theoretische Abschätzung der Reaktionswärme	51
3	Material und Methoden	54
3.1	Analytische Methoden	54
3.1.1	Untersuchungen an Feststoffen	55

3.1.2	Untersuchungen an Flüssigphasen	59
3.1.3	Untersuchungen an Gasphasen	61
3.2	Verwendete Biomassen	64
3.3	Experimente zur Kinetik der HTC	67
3.3.1	Der Labordruckreaktor	67
3.3.2	Durchführung von HTC-Versuchen	69
3.3.3	Übersicht durchgeführter Versuchsreihen	71
3.4	Methodenentwicklung zur Bestimmung der HTC-Reaktionswärme	73
3.4.1	Das C80 Kalorimeter	73
3.4.2	Versuchsdurchführung	78
3.4.3	Korrektur und Auswertung der Messsignale	81
3.5	Experimente zur Thermodynamik der HTC	89
3.5.1	Übersicht durchgeführter Versuchsreihen	89
4	Ergebnisse und Diskussion	92
4.1	HTC von LPM	93
4.1.1	Charakterisierung der Reaktion	93
4.1.2	Entwicklung eines Reaktionsmodells	106
4.1.3	Stöchiometrische Stoffbilanzen	110
4.2	Kinetik der Dehydratisierung	117
4.2.1	Modellierung	117
4.2.2	Diskussion der kinetischen Ergebnisse	123
4.3	Thermodynamik	125
4.3.1	Untersuchung von LPM	125
4.3.2	Abschätzung der Reaktionswärme von LPM	133
4.3.3	Untersuchung von Referenzbiomassen	141
4.3.4	Nachstellen von LPM	153
4.4	Kombination der Ergebnisse	168
5	Zusammenfassung und Ausblick	172
	Literaturverzeichnis	175
6	Anhang	189
6.1	Ergänzungen Material und Methoden	189
6.1.1	Batchreaktor	189

6.1.2	C80 Kalorimeter	192
6.1.3	Informationen zu verwendeten Materialien	194
6.1.4	Methode zur Quantifizierung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin	195
6.1.5	Validierung der Methode zur Bestimmung des Gasvolumens	196
6.2	Kalorische Berechnungen	197
6.3	Nomenklatur thermodynamischer Größen	198
6.4	Daten der kinetischen Modellierung	204
6.5	Abschätzung der Reaktionswärme	205
6.6	Thermodynamische Ergebnisse	206

Abbildungsverzeichnis

1.1	Einflussgrößen und deren Auswirkungen auf den Prozess der HTC	5
2.1	Eigenschaften von Wasser unter hydrothermalen Prozessbedingungen	10
2.2	Bildung pflanzlicher Materie – eine schematische Darstellung . .	14
2.3	Schematische Darstellung lignocellulärer Biomasse	16
2.4	Schematische Darstellung der Quellung und Hydrolyse von Cellulose	17
2.5	Reaktionspfade der Hydrolyseprodukte von Cellulose und Hemicellulose	19
2.6	Reaktionspfade des hydrothermalen Abbaus von Lignin in Abhängigkeit von der Temperatur	20
2.7	Van Krevelen-Diagramm mit Datenpunkten für Produkte der HTC	22
2.8	Schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerkes der HTC . .	23
2.9	Schematische Darstellung des Biomasseaufschlusses durch eine hydrothermale Behandlung	24
2.10	Kategorisierung von bestehenden Ansätzen zur Beschreibung der HTC-Kinetik	27
2.11	Reaktionsmuster für das allgemeine kinetische Modell nach [69]	33
2.12	Reaktionsschema für das erweiterte, stoffspezifische kinetische Modell nach [38]	41
2.13	Ansätze zur Untersuchung der HTC-Thermodynamik	46
3.1	Schematische Darstellung des verwendeten Laborreaktors der Firma Parr Instruments	62

3.2	Labordruckreaktor der Firma Parr Instruments	68
3.3	Übersicht durchgeführter Experimente im Labordruckreaktor . .	72
3.4	C80 Wärmestrom-Kalorimeter der Firma Setarm und dessen schematischer Aufbau	74
3.5	Einfluss einer Verwendung von Glaseinsätzen im C80 Kalorimeter	76
3.6	Schematische Darstellung der vier Versuchstypen im C80 Kalo- rimeter	79
3.7	Das Temperaturprofil im Temperaturscan-Messmodus und Ab- bildung verwendeter Glaseinsätze inkl. Edukt- und Produktsus- pension	81
3.8	Messsignale des DSCs nach Durchführung einer Korrektur gemäß ISO-Norm und neuentwickelter Prozedur im Vergleich	83
3.9	Reproduzierbarkeit von Wärmestromsignalen des DSCs	85
3.10	Exemplarische Auswertung korrigierter Wärmestromsignale . . .	88
4.1	Graphische Darstellung der Struktur von Kapitel 4	92
4.2	Optische Unterschiede in produzierten HTC-Kohlen und Flüs- sigphasen	93
4.3	Zeit- und temperaturabhängige Entwicklungen des C-Gehaltes und Änderungen im Van Krevelen-Diagramm	94
4.4	Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung des Brennwertes der Kohle	95
4.5	Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung der Feststoffausbeute	96
4.6	Zeit- und temperaturabhängige Unterschiede im Trockenrück- stand der Flüssigphase	98
4.7	Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung des CSB-Wertes der Flüssigphase	99
4.8	Zeitabhängige Unterschiede im pH-Wert und dem Gehalt orga- nischer Säuren in der Flüssigphase	101
4.9	Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung des entstandenen Gasvolumens	102
4.10	Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung des gebildeten CO ₂ - Volumens	103
4.11	Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung des gebildeten CH ₄ - Volumens	104

4.12	Entwickeltes Reifungsmodell für die HTC von LPM	110
4.13	Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung des gebildeten Wassers, berechnet auf Grundlage einer stöchiometrischen Bilanzierung	113
4.14	Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung des Faktors r sowie Vergleich berechneter CO_2 -Konzentrationen	114
4.15	Mathematische Beschreibung der zeit- und temperaturabhängigen Bildung von Wasser	119
4.16	Einfluss der Aufheizzeit auf die Anfangskonzentration c_0 des Wassers.	120
4.17	Auftragung von $\ln(v)_{exp}$ über $\ln(v)_{calc}$	123
4.18	Einfluss von Zitronensäure auf das Wärmeprofil der HTC. . . .	126
4.19	Vergleich der Produktzusammensetzung aus dem Laborreaktor und der DSC-Messungen im Van Krevelen-Diagramm	129
4.20	Vergleich gemessener und abgeschätzter Reaktionswärmen einer Carbonisierung von LPM	139
4.21	Wärmeprofile unterschiedlicher realer Biomassen	142
4.22	Reaktionswärmen unterschiedlicher realer Biomassen	144
4.23	Einfluss der Biomassezusammensetzung auf die Reaktionswärme	146
4.24	Wärmeprofile unterschiedlicher Biomasse-Modellkomponenten. .	147
4.25	Reaktionswärmen unterschiedlicher Biomasse-Modellkomponenten.	149
4.26	Van Krevelen-Diagramm für Edukte und Produkte realer Biomassen und Biomasse-Modellkomponenten	150
4.27	Zusammenhang zwischen Massenausbeute und Reaktionswärme für reale Biomassen und Biomasse-Modellkomponenten	152
4.28	Ergebnisse nachgestellter Wärmestromsignale von LPM	155
4.29	Reaktionswärmen nachgestellter LPM-Wärmeprofile	157
4.30	Einfluss der Cellulose-Kristallinität auf das Wärmestromprofil .	160
4.31	Vergleich von Cellulose und Glucose Wärmestromsignalen	162
4.32	Vergleich der Peak-Temperatur von Cellulose und Glucose aus den Wärmestromsignalen	163
4.33	Gemessene und gemäß Ansatz II berechnete Wärmestromprofile der realen Referenzbiomassen	166

4.34	Gemessene und über Ansatz II berechnete Reaktionswärmen realer Referenzbiomassen	167
4.35	Das Reifungsmodell in Kombination mit den thermodynami- schen Ergebnissen	169
4.36	Kombination des Wärmestromprofils von LPM mit berechneten Mengen von gebildetem Wasser	171
6.1	Standardisiertes Temperatur- und Druckprofil einer Carbonisie- rung von LPM	191

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der Zusammensetzung unterschiedlicher Biomassen und Kohlen	15
2.2	Aktivierungsenergien für die HTC von unterschiedlichen Biomassen aus [49]	35
2.3	Kinetische Parameter für die HTC von Biertreber aus [99] . . .	38
2.4	Geschwindigkeitskonstanten des hydrothermalen Glucoseabbaus	40
2.5	Kinetische Parameter für das erweiterte, stoffspezifische kinetische Modell von [38]	43
2.6	Aktivierungsenergien der Degradation von HMF, Furfural und Zuckern	45
2.7	Zusammenfassung von gemessenen HTC-Reaktionswärmen aus der Literatur	51
2.8	Zusammenfassung abgeschätzter Reaktionswärmen aus der Literatur	53
3.1	Beschaffenheit einzelner LPM-Portionen	65
3.2	Zusammensetzung der verwendeten realen Ausgangsbiomassen .	66
3.3	Einfluss von Glaseinsätzen im C80 Kalorimeter – Ergebnisse der Untersuchungen von Indium und Zinn	77
3.4	Vergleich der Ergebnisse zur Korrektur von Wärmeströmen . . .	84
3.5	Ergebnisse der Reproduzierbarkeit von sieben Versuchen an dem DSC	86
4.1	Kinetische Parameter der Dehydratisierung	122
4.2	Vergleich der Produkte aus DSC-Messungen mit deionisiertem Wasser und einer Zitronensäurelösung	128

4.3	Gemittelte Reaktionswärme ΔU_R von LPM aus Reproduzierbarkeitsversuchen	133
4.4	Beispiel einer Massen- und Energiebilanz für einen Versuch mit LPM	136
4.5	Mischungsverhältnisse der Biomasse-Modellkomponenten für das Nachstellen von LPM	154
4.6	Elementare Zusammensetzung der Kohlen des nachgestellten LPMs	159
4.7	Einfluss der Cellulose-Kristallinität auf die Reaktionswärme und die Lage der Peaks	161
6.1	Konfiguration der vier Steuerungsmodule im 4848 Controller der Firma Parr Instruments	190
6.2	Spezifikationen des C80 Kalorimeters	192
6.3	Einstellungen des C80 Kalorimeters und Koeffizienten der Herstellerkalibrierung	192
6.4	Gerätespezifische Abweichungen des C80 Kalorimeters	194
6.5	Liste verwendeter Chemikalien	194
6.6	Liste der verwendeten realen Biomassen	195
6.7	Ergebnisse einer Validierung der Methode zur Bestimmung des Gasvolumens im Laborreaktor	196
6.8	Messdaten und Ergebnisse der kinetischen Modellierung	204
6.9	Erweiterte Massen- und Energiebilanz für einen Versuch mit LPM in dem DSC.	205
6.10	Ergebnisse thermodynamischer Untersuchungen am Wärmestrom-DSC	206

Nomenklatur

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Frequenzfaktor der LPM Dehydratisierung	$\text{mg H}_2\text{O g}^{-1}\text{LPM min}^{-1}$
c_{H}	Wasserstoffkonzentration im Feststoff	mg g^{-1}
c_{HRest}	Noch eliminierbare Wasserstoffkonzentration im Feststoff	mg g^{-1}
c_{O}	Sauerstoffkonzentration im Feststoff	mg g^{-1}
c_{ORest}	Noch eliminierbare Sauerstoffkonzentration im Feststoff	mg g^{-1}
c_v	spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
ΔH_{fus}	Schmelzenthalpie	MJ kg^{-1} (z. T. J g^{-1})
ΔH_{R}	Reaktionsenthalpie	MJ kg^{-1} (z. T. J g^{-1})
ΔQ	Wärmeänderung	J
ΔU_{R}	Reaktionswärme	MJ kg^{-1} (z. T. J g^{-1})
E_{A}	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
E_{ges}	Gesamtenergie	J
E_{kin}	kinetische Energie	J
E_{pot}	potentielle Energie	J
H	Enthalpie	J
m	Masse	kg (z. T. g)
n	Reaktionsordnung (z. T. Stoffmenge)	- (z. T. mol)
p	Druck	bar
Q	Wärme	J
r	Verhältnis von Decarboxylierung zu Dehydratisierung	-
R	Allg. Gaskonstante $R=8,314$	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
t	Zeit	s (z. T. min)
T	Temperatur	K (z. T. °C)
T_{P}	Peaktemperatur	°C
U	Innere Energie	J
v	Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratisierung von LPM	$\text{mg H}_2\text{O g}^{-1}\text{LPM min}^{-1}$
V	Volumen	l (z. T. ml)
W	Arbeit	J
\overline{X}	Mittelwert	div.
ϵ	Dielektrizitätskonstante	F m^{-1}
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$
ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Standardabweichung	div.
Φ	Wärmestrom	J s^{-1}
ω_{yield}	TS-Ausbeute	Gew.-%

Abkürzungen	Bezeichnung
BL	Rübenblatt
CEL	Versuch mit Cellulose als Edukt
Cel.	Anteil an Cellulose im Edukt
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (engl.: dissolved organic carbon)
DOM	gelöstes organisches Material (engl.: dissolved organic matter)
DSC	Dynamisches Differenzkalorimeter (engl.: differential scanning calorimetry)
EB	Rotbuchenlaub
Ext.	Anteil an Extraktstoffen im Edukt
Gew.	Gewichtsanteil
GLU	D-(+)-Glucose
Hemi.	Anteil an Hemicellulosen im Edukt
HHV	Brennwert (engl.: higher heating value)
HMF	5-(Hydroxymethyl)furfural
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
IP	Ionenprodukt
LIG	Versuch mit Lignin als Edukt
Lig.	Anteil an Ligninen im Edukt
LPM	Landschaftspflegematerial
MI	Miscanthus
oTS-Gehalt	organischer Trockensubstanzgehalt
Prod.	Produkt
Prot.	Anteil an Proteinen im Edukt
RE	Schilf
RS	Rohrschwengel
TR	Filtrat-Trockenrückstand
TgR	Filtrat-Trockenglührückstand
TS-Gehalt	Trockensubstanzgehalt
XYL	Versuch mit D-(+)-Xylose als Ersatzstoff für Hemicellulose

Indices	Bezeichnung
calc	berechneter Wert
daf	trocken und aschefrei (engl.: dry and ash-free)
exp	experimentell bestimmter Wert
feed	Ausgangsmaterial
max	maximaler Wert
min	minimaler Wert
solids	Feststoff
TS	Trockensubstanzgehalt

1. *Einleitung*

Die Umwandlung von Biomasse mittels hydrothormaler Verfahren in kohleähnliche Produkte wird seit Anfang des 20. Jahrhunderts intensiv erforscht. Ausgehend von den Untersuchungen von Walter Koch um 1909 über das Verhalten von Lignocellulose unter hydrothermalen Bedingungen [1] folgten umfangreiche Arbeiten von Friedrich Bergius, um den natürlichen Prozess der Kohlebildung zu untersuchen [2–4]. Weitere Untersuchungen wurden zur natürlichen Inkohlung [5–8] aber auch zur thermischen Entwässerung von Torfen [9, 10] durchgeführt. Darüber hinaus wurden Demonstrationsanlagen zur Hydrothermalen Verflüssigung (in den 1980er Jahren von Shell in den Niederlanden) oder dem SlurryCarbTM-Verfahren zur Carbonisierung von Klärschlamm (1995 in den USA/Japan) gebaut [11].

Vor dem Hintergrund eines wachsenden Interesses für erneuerbare Energien und nachhaltigen, ressourcenschonenden Technologien wurde im Jahr 2006 die **Hydrothermale Carbonisierung (HTC)** öffentlichkeitswirksam präsentiert [12]. Die Folge war ein regelrechter 'Hype' um das Verfahren, welches es ermöglicht, aus nassen organischen Abfallstoffen (z.B. Grünschnitt oder Klärschlämmen) unter hydrothermalen Bedingungen einen braunkohleähnlichen Feststoff herzustellen. Diese Herstellung von Kohle besitzt in der Literatur unterschiedliche Bezeichnungen. Neben HTC (engl.: hydrothermal carbonization) sind die Begriffe hydrothermale Carbonifizierung (engl.: hydrothermal carbonification), hydrothermale Verkohlung (engl.: hydrothermal coalification), hydrothermale Behandlung (engl.: hydrothermal treatment), Hydrolyse mit heißem, komprimiertem Wasser (engl.: hot-compressed-water hydrolysis), flüssige Heißwasserbehandlung (engl.: liquid hot water pretreatment), wässrige Pyrolyse (engl.: aqueous pyrolysis), Wasserphasen-Carbonisierung (engl.: aqueous phase carbonization), Wasserthermolyse (engl.: hydrothermolysis) und nasse

Torrefizierung (engl.: wet torrefaction) zu finden. Das feste Zielprodukt wird als Carbonisierungs-Produkt, Hydrochar, Kohle (engl.: char), HTC Kohle (engl.: HTC char), Biokohle (engl.: bio-char) oder Biokohlenstoff (engl.: biocarbon) bezeichnet [13]. Diese Vielfalt an Bezeichnungen erschwert oftmals eine zielführende Literaturrecherche. Aus diesem Grund werden in einem ersten Unterkapitel zentrale Begriffe dieser Arbeit definiert. Anschließend wird die Motivation für die Entwicklung der HTC erläutert, um abschließend die Ziele dieser Arbeit zu formulieren.

1.1 Definitionen

Hydrothermale Carbonisierung (HTC) beschreibt die thermochemische Umwandlung von mit flüssigem Wasser bedecktem organischen Material in einem gasdichten Reaktor. Unter subkritischen Bedingungen ($< 374,12\text{ °C}$) bildet sich durch die Anwesenheit von Wasser ein Sättigungsdampfdruck aus. Für die Praxis erweisen sich Temperaturen zwischen 100 und 280 °C mit einer variablen Prozessdauer von wenigen Minuten bis hin zu Stunden ($< 24\text{ h}$) am praktikabelsten [13–15].

Das **umzusetzende organische Material** kann als Edukt, Einsatzstoff, Inputmaterial, Rohmaterial, Feedstock, Feed, Ausgangsmaterial, Biomasse oder in Mischung mit dem Wasser als Biomasse-Suspension bezeichnet werden. Häufig ist der Begriff Biomasse nur bedingt geeignet, da bei der HTC in der Regel Rest- bzw. Abfallstoffe (sekundäre Produkte) umgesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch für die Verwendung von Landschaftspflegematerial der Begriff Biomasse verwendet und beschreibt das pflanzliche Material (u. a. Produkte der Photosynthese) vor dem Prozess der HTC [16].

Weiterhin können die Ausgangsmaterialien in **Modellsubstanzen** und **reale Ausgangsmaterialien** kategorisiert werden. Zu den Modellsubstanzen gehören u. a. Cellulose oder Glucose. Als chemisch reine, homogene Stoffe werden diese bevorzugt für wissenschaftliche Untersuchungen oder zur Herstellung von speziellen 'high end' Produkten (z. B. Kohlenstoff-Nanopartikel [17]) eingesetzt [13, 15, 18, 19]. Reale Ausgangsmaterialien bestehen dagegen aus heterogenen

Stoffgemischen und können Schwankungen in der Zusammensetzung unterliegen [16].

Landschaftspflegematerial (LPM) steht als reale, heterogen zusammengesetzte Biomasse im Fokus dieser Arbeit. Es ist als halmgutartige, lignocelluläre Biomasse aus der Landschaftspflege (z.B. von Schienentrassen, Straßenrändern, Naturschutzflächen etc.) definiert [16]. Unveröffentlichte Abschätzungen der Universität Oldenburg haben ergeben, dass für Niedersachsen jährlich auf Grünland, Hoch- und Niedermooren rund 900.000 t trockenes Landschaftspflegematerial anfallen [20]. Für die Verwendung wurde das LPM entsprechend der Beschreibungen in Kapitel 3.2 geerntet und aufbereitet.

1.2 Motivation und Hürden für die Entwicklung der HTC

Die Entwicklung der HTC hat sich aus den breit gefächerten Anwendungsmöglichkeiten ergeben, welche an der Vielfalt der möglichen Ausgangsmaterialien, dem Prozessablauf sowie an den diversen Nutzungsmöglichkeiten der Produkte festgemacht werden können [21]:

Ausgangsmaterialien: Als Edukte eignen sich insbesondere nasse Rest- und Abfallstoffe, bei denen durch die HTC eine energieaufwändige Trocknung entfällt (z.B. Klärschlamm) oder eine längerfristige Lagerung problematisch ist [13, 21]. Gleichzeitig stehen diese Ausgangsstoffe nicht in Konkurrenz zu Nahrungsmitteln und müssen zum Teil aufwändig entsorgt werden [22].

Prozessablauf: Die HTC findet im Vergleich zur Pyrolyse ($> 300\text{ °C}$) bei deutlich niedrigeren Temperaturen ($< 250\text{ °C}$) statt [23] und ist zudem exotherm [2, 24, 25]. Daher wurde diskutiert, die freiwerdende Reaktionswärme zu nutzen, um nach einmaligem Aufheizen den Prozess energieautark zu fahren [26].

Nutzungsmöglichkeiten der Produkte: Die Produkte der HTC können sowohl stofflich (z.B. als Bodenverbesserer oder Ersatz für Aktivkohle) als auch energetisch als Brennstoff verwertet werden und zeichnen sich durch eine verbesserte Entwässerbarkeit und Lagerfähigkeit aus [13]. Es wird davon ausgegangen, dass die Produkte der HTC vor dem Hintergrund der angestrebten

Bioökonomie und der allgemeinen Bedeutung von Kohlenstoff in der Wirtschaft zukünftig an Bedeutung gewinnen werden (z.B. bei der Gewinnung von Plattformchemikalien wie HMF) [11]. Auch eine Nutzung bzw. Rückgewinnung von Nährstoffen über HTC-Produkte ist anvisiert [21]. Einen eigenen Forschungsbereich nimmt die Herstellung von 'high end' Produkte (z.B. von Kohlenstoff-Nanopartikel) ein [13, 15, 17–19].

Im Gegensatz zu einer direkten Verbrennung der Biomasse bietet eine Carbonisierung den Vorteil, dass die Biomasse in eine stabile, rekalkitrante Kohlenstoffform überführt wird, welche in der Umwelt vermutlich Jahrhunderte bestehen kann [27, 28]. Die Einbringung dieser Kohle in den ansonsten sehr trägen globalen biogeochemischen Kohlenstoffkreislauf [29] ist damit eine Möglichkeit der Kohlenstoffspeicherung [30]. In diesem Fall wird von einer negativen CO_2 -Bilanz von bis zu $-500 \text{ kg CO}_2 \text{ t}^{-1}$ ausgegangen, im Gegensatz zu einer Kompostierung, welche bis zu $50 \text{ kg CO}_2 \text{ t}^{-1}$ emittiert [31].

Mit diesen Anreizen wurde die HTC als nachhaltige, ressourcenschonende Technologie vorangetrieben, um auch in Kombination mit anderen Verfahren (z.B. Biogas [32, 33]) zu agieren und Stoffströme zu schließen. Nach knapp 10 Jahren der Entwicklung im deutschsprachigen Raum sind trotz zahlreicher Forschungsansätze und Projekte seitens der Wirtschaft noch zentrale Aspekte in dem Prozessverständnis, dem rechtlichen Rahmen und der Wirtschaftlichkeit unzureichend bekannt.

Prozessverständnis: Im September 2014 wurde die Fachtagung für hydrothermale Prozesse (HTP) in Leipzig mit dem Hinweis eröffnet, dass Details in den chemischen Vorgängen sowie mathematische Modelle zur allgemeinen Beschreibung des Prozesses größtenteils noch fehlen und viele Fragen bislang unbeantwortet sind [11]. Ursachen für das fehlende Wissen können u. a. in der Komplexität des Prozesses und den vielschichtigen Abhängigkeiten gesehen werden, welche vereinfacht in Abbildung 1.1 dargestellt sind.

Ausgehend von dem **Input** hat die eingesetzte Biomasse (bestehend aus Biopolymeren wie z.B. Lignin) zusammen mit der verwendeten Wassermenge und möglichen Additiven einen Einfluss auf das Reaktionsgemisch und dessen Eigenschaften (wie z.B. Mischbarkeit, Pumpfähigkeit, pH-Wert etc.). Dieses Reaktionsgemisch wird in die **HTC-Anlage** gegeben, in welcher es carbonisiert

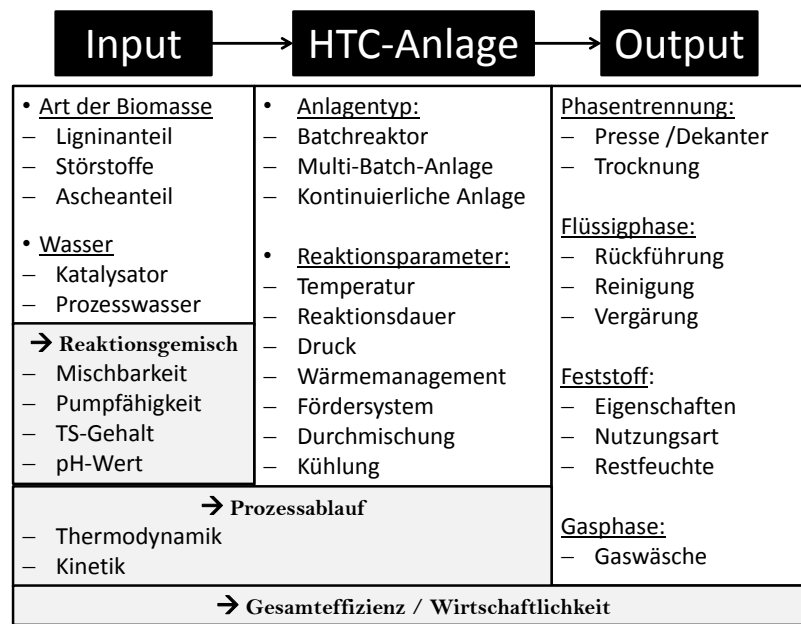


Abbildung 1.1: Einflussgrößen und deren Auswirkungen auf den Prozess der HTC (modifiziert nach [22]).

wird. Der Reaktionsablauf der Carbonisierung wird abhängig von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches maßgeblich durch den verwendeten Anlagentyp und die verwendeten Reaktionsparameter bestimmt. Abhängig von diesen Faktoren wird der **Output** (die Bildung der Produkte) beeinflusst, welcher sich je nach verwendeter Phasentrennung, Flüssigphasenbehandlung und Nutzung der Produkte auf die Gesamteffizienz des Prozesses auswirkt. Den bedeutendsten Einfluss auf den Prozessablauf haben jedoch die Stellschrauben Input und HTC-Anlage. Sie beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit (Kinetik) und die Bildung der Reaktionswärme (Thermodynamik). So ist die Kinetik erforderlich, um abhängig von den angestrebten Produkten die Reaktionszeit und Temperatur der Carbonisierung anzupassen. Die Notwendigkeit thermodynamischer Kenntnisse ist dagegen in der Anlagensicherheit und Energieeffizienz begründet: Einer einfachen Abschätzung nach zu urteilen, könnte sich die Temperatur im Reaktor von ursprünglich 180 °C und 10 bar in Folge einer exothermen Reaktion auf 280 °C und 64 bar erhöhen (Berechnung nach [34] s. Anhang 6.2). Eine derart exotherme Reaktion erfordert ein angepasstes Wärmemanagement der Anlage (z. B. Anpassung der Heizung / Wärmetauscher) sowie eine präzise Datengrundlage über mögliche Wärmeentwicklungen.

Die Kenntnis der jeweiligen Reaktionsgrößen ist daher für die Auslegung, Optimierung und Bilanzierung von Anlagen essentiell und hat einen bedeutenden Einfluss auf die Gesamteffizienz des Prozesses [22].

Wirtschaftlichkeit: Die Wirtschaftlichkeit von HTC-Anlagen hängt von vielen Faktoren gemäß Abbildung 1.1 ab. Da es bislang weder einheitliche Bauweisen und Betriebsweisen noch gesicherte Daten über einen Langzeitbetrieb von HTC-Anlagen gibt, können an dieser Stelle keine allgemeine Zahlen zur Wirtschaftlichkeit genannt werden. Eine Wirtschaftlichkeit muss daher im Einzelfall bewertet werden [35].

Rechtlicher Rahmen: Derzeit wird eine Nutzung der HTC-Kohle durch einen weitestgehend ungeklärten bzw. hinderlichen rechtlichen Status erschwert. Bei der Carbonisierung von Bioabfall (§3 Abs. 7 des Kreislaufwirtschaftsgesetzes (KrWG)) wird dem Produkt HTC-Kohle weiterhin die Abfalleigenschaft zugewiesen, sofern nach §5 KrWG dessen Ende nicht definiert ist. Somit ist eine Verwertung der Kohle in Kleinfeuerungsanlagen oder als Bodenhilfsstoff erst mit einer gesetzlichen Änderung möglich. Derzeit kann HTC-Kohle, die als Abfall deklariert ist, ausschließlich in Anlagen, die nach der 17. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) zugelassen sind, thermisch genutzt werden [21]. Gleichzeitig sind durch die Novellierung der Düngemittelverordnung zum 01.01.2015 Grenzwerte für die Ausbringung von nährstoffhaltigen Substanzen auf landwirtschaftliche Flächen neu definiert worden, sodass alternative Verwertungspfade für viele Klärschlämme oder Gärreste (z. B. durch die HTC in Kombination mit einer Phosphorrückgewinnung) gesucht werden [21].

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Vor diesem Hintergrund soll die vorliegende Arbeit zum Verständnis der HTC von Landschaftspflegematerial (LPM) beitragen, indem der Prozessablauf charakterisiert sowie kinetisch und thermodynamisch untersucht wird. Dies geschieht in fünf Schritten:

1. Es wird relevante Literatur zum Stand des Wissens zusammengetragen. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf einer Zusammenfassung bestehender kinetischer und thermodynamischer Ansätze zur Untersuchung der

HTC.

2. Durch experimentelle Arbeiten an einem Batchreaktor wird die HTC von LPM charakterisiert, sodass ein Reaktionsmodell entwickelt sowie eine stöchiometrische Bilanzierung zur Quantifizierung von H_2O erfolgen kann.
3. Auf Grundlage der Charakterisierung wird die Dehydratisierung als Schlüsselreaktion der HTC mathematisch beschrieben und dessen Aktivierungsenergie bestimmt.
4. An einem Wärmestrom-DSC wird eine Methode entwickelt und etabliert, um die Reaktionswärme der HTC sowohl messen, als auch über Massen- und Energiebilanzen abschätzen zu können. Unter Verwendung dieser Methode wird der temperaturabhängige Verlauf und die Menge der gebildeten Wärme während der HTC von LPM gemessen, über Abschätzungen berechnet und mit Referenzbiomassen verglichen. Abschließend soll die Reaktionswärme von LPM nachgestellt werden.
5. Die erzielten Ergebnisse sollen miteinander kombiniert werden, sodass der Prozessablauf von Dehydratisierung und Bildung der Reaktionswärme gemeinsam abgebildet werden können.

2. *Stand des Wissens*

Als thermochemischer Konversionsprozess von organischem Material in kohle-ähnliche Produkte wird die HTC durch Unterschiede in der Eduktzusammensetzung und Variationen in der Prozessführung (gemäß Abbildung 1.1) beeinflusst, sodass sich Unterschiede in der Kinetik und Thermodynamik, aber vor allem der Produktzusammensetzung ergeben können. Im Hinblick auf die in Kapitel 1.3 definierten Ziele wird im Folgenden der Stand des Wissens zur HTC in vier Unterkapiteln dargestellt:

1. Einfluss hydrothermalen Bedingungen
2. Hydrothermale Reaktionen von Biomasse
3. Kinetik der HTC
4. Thermodynamik der HTC

Vor dem Hintergrund der experimentellen Arbeiten liegt der Schwerpunkt auf den Unterkapiteln 3 und 4.

2.1 Einfluss hydrothermalen Bedingungen

Im Gegensatz zu 'trockenen' Biomassekonversionsverfahren (z. B. Pyrolyse oder Torrefaction) wird bei der HTC (dem Namen entsprechend) die Biomasse in Gegenwart von Wasser bei Temperaturen um 200 °C umgesetzt. Dabei wird der feuchten Biomasse noch weiteres Wasser hinzugefügt, sodass der Wasseranteil im Reaktionsgemisch bei mehr als 70 Gew.-% liegt [36]. Ein energieintensives Trocknen der Biomasse ist vor der HTC somit überflüssig. Ab Temperaturen > 100 °C bildet sich in einem mit Biomasse und Wasser gefüllten Reaktor ein Überdruck aus, welcher dem Sättigungsdampfdruck der beteiligten Stoffe entspricht. Für reines Wasser kann der Sättigungsdampfdruck für Tempera-

turen von $T = 99$ bis 374 °C über die Antoine-Gleichung mit den Konstanten $A = 8,14019$; $B = 1810,94$; und $C = 244,485$ beschrieben werden [37].¹

$$p = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \quad (2.1)$$

Abhängig von den umgesetzten Ausgangsmaterialien, den Prozessbedingungen und der entstandenen Gasmenge kann der tatsächliche Druck jedoch den Antoine-Druck übersteigen. Systematische Untersuchungen zum Druck während der HTC sind bislang nicht bekannt.

Vielmehr gab es Überlegungen, dass sich nach dem Prinzip von LeChatelier (Prinzip vom kleinsten Zwang) der ausgebildete Druck auf das Reaktionsnetzwerk der HTC auswirken könnte, sodass anstatt von Gasen bevorzugt Feststoff und Flüssigphase gebildet werden [14]. Dieser mögliche positive Effekt auf die Kohlebildung wurde mit dem Ergebnis diskutiert, dass der positive Einfluss in keinem Verhältnis zu den zusätzlichen apparativen Anforderungen an eine für hohe Drücke geeignete Anlage steht [14, 36]. Somit ist für hydrothermalen Reaktionen weniger der resultierende Druck als vielmehr das bis zur kritischen Temperatur von $374,12\text{ °C}$ flüssige Wasser von Bedeutung, da sich dessen physikalische und chemische Eigenschaften ändern [38].

Eigenschaften von Wasser unter hydrothermalen Bedingungen

Flüssiges Wasser besitzt bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck die Eigenschaften eines polaren Lösungsmittels, in welchem sich polare Moleküle und Salze gut, unpolare Komponenten dagegen schlecht lösen. In zahlreichen Veröffentlichungen werden die davon abweichenden Eigenschaften unter hydrothermalen Bedingungen beschrieben [36, 39–43]: Mit steigender Temperatur nimmt infolge der zunehmenden thermischen Molekülbewegungen die Dichte von Wasser ab, während gleichzeitig die Stabilität der Wasserstoff-Brücken-Bindungen und die relative statische Dielektrizitätskonstante abnehmen. Die Eigenschaften ändern sich so stark, dass sich Wasser bei überkritischen Bedingungen (550 °C und 20 MPa) wie ein unpolares Lösungsmittel (z.B. Pentan) verhält. Bei 200 °C verhält sich Wasser bereits vergleichbar mit Methanol als

¹Der Druck ergibt sich nach der Größengleichung von Antoine in mmHg und muss entsprechend umgerechnet werden. Für eine Temperatur von 200 °C ergibt sich für den Sättigungsdampfdruck von Wasser ein Wert von ca. 16 bar.

Lösungsmittel [44]. Darüber hinaus wirken sich die hydrothermalen Bedingungen förderlich auf den leicht endothermen Vorgang der Autoprotolyse aus, sodass das Ionenprodukt von Wasser unter subkritischen Bedingungen deutlich höher als bei Raumtemperatur ist [42]. Dies hat zur Folge, dass säurekatalysierte Reaktionen gefördert werden. Es wird angenommen, dass schwache Säuren (z. B. H_2CO_3) unter diesen Bedingungen stärker und starke Säuren (z. B. HCl) schwächer werden [36]. Die Änderungen in der Dichte ρ , der Dielektrizitätskonstante ϵ und dem Ionenprodukt IP sind in Abbildung 2.1 a) dargestellt. Darüber hinaus ist für einen Druck von 150 bar die Wasserlöslichkeit von unterschiedlichen Fettsäuren abgebildet (b), welche sich mit zunehmender Temperatur deutlich verbessert [41, 45].

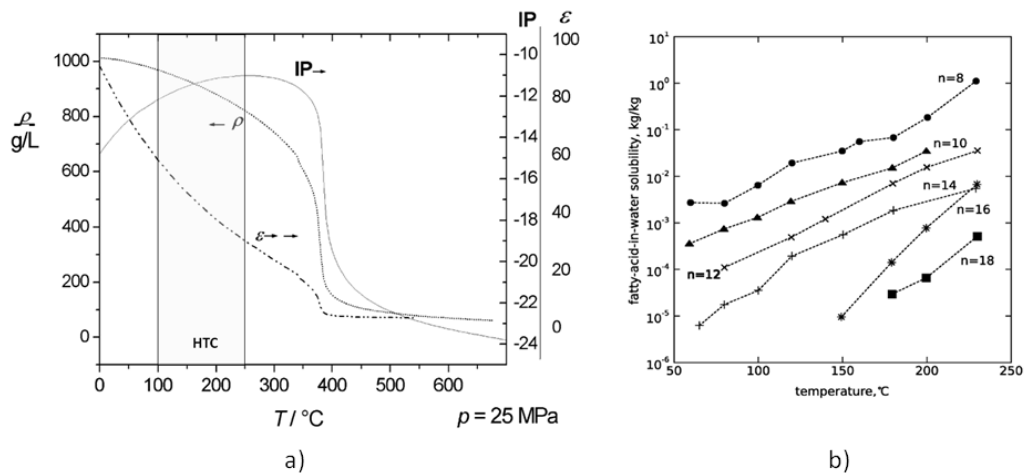


Abbildung 2.1: Eigenschaften von Wasser unter hydrothermalen Prozessbedingungen: a) Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ , des Ionenproduktes IP und der Dielektrizitätskonstanten ϵ (modifiziert nach [36]); b) Löslichkeit von Fettsäuren unterschiedlicher C-Zahl (n) in Wasser bei 150 bar [41].

Wasser als Reaktionsmedium der HTC

Bereits in den ersten hydrothermalen Experimenten von Bergius wurde festgestellt, dass flüssiges Wasser eine zentrale Rolle in dem hydrothermalen Prozess einnimmt [2] und die Kohlebildung sogar beschleunigt [3, 9, 46]. Gleichzeitig ist die Menge des verwendeten Wassers jedoch entscheidend für die Feststoffausbeute und die Energiebilanz des Prozesses, sodass der Wasseranteil im Prozess möglichst minimal gehalten werden sollte [47–49]. Unabhängig von dem Einfluss auf die Feststoffausbeute konnte gezeigt werden, dass Wasser durch

drei wichtige Funktionen, die durch die sich ändernden physikalischen und chemischen Eigenschaften bedingt sind, maßgeblich zu einer Carbonisierung beiträgt:

1. **Wasser als Wärmeträger:** Schon Bergius sah in der Anwesenheit von Wasser die Funktion eines Wärmeträgers, um lokale Überhitzungen zu vermeiden, sodass durch eine ausgeglichene Temperaturverteilung im Reaktionsgemisch die Reaktionen gleichmäßig ablaufen [2].
2. **Wasser als Katalysator und Reaktionsmittel:** Wasser wird für Verfahren der Biomassekonversion als sehr reaktiv angesehen [36]. Insbesondere zählt die Hydrolyse zu den Schlüsselreaktionen der HTC, sodass unter Verbrauch von Wasser gelöste Intermediate gebildet werden. In einem komplexen Reaktionsnetzwerk gehen diese weitere Reaktionen ein und bilden schließlich die Kohle (vgl. Kapitel 2.2.5).
3. **Wasser als Lösungsmittel:** Mit Beginn der Aufheizphase werden Bestandteile der Biomasse extrahiert. Gleichzeitig gehen mit auftretender Hydrolyse gebildete Intermediate in Lösung [36, 47]. Dies hat zur Folge, dass unlösliche Bestandteile der Biomasse (überwiegend Lignin) als Feststoff zurück bleiben [50]. Durch diesen Vorgang findet ein Transport von (Zwischen-)Produkten aus den Biomassefragmenten heraus statt [47], welcher für die Reaktionskinetik geschwindigkeitsbestimmend sein könnte, da der Transport ohne Konvektion sehr langsam ist [51].
Die Lösungsmitelegenschaft des Wassers bildet somit die Grundlage für das stark mit gelösten Biomassefragmenten angereicherte Prozesswasser [52].

Insgesamt führen die aufgezeigten Funktionen des Wassers dazu, dass für hydrothermale Prozesse niedrigere Temperaturen als z.B. bei der Pyrolyse erforderlich sind [36]. In welchem Maß die Qualität des Wassers die Reaktion beeinflusst, wird im Folgenden beschrieben.

Einfluss der Wasserqualität auf die Reaktion

Für die Herstellung eines homogenen Reaktionsgemisches, in welchem das Ausgangsmaterial vollständig von Wasser bedeckt ist, muss meistens Wasser zugesetzt werden. Die Menge des zugeführten Wassers ist einzelfallabhängig. Meistens wird hierfür im Labormaßstab deionisiertes Wasser verwendet [14, 49,

52, u. a.]. Im größeren Maßstab ist die Verwendung von deionisiertem Wasser jedoch wenig praktikabel und umweltverträglich [53], insbesondere vor dem Hintergrund, dass durch den Prozess ein Abwasser entsteht, welches stark mit gelösten Komponenten angereichert ist [21].

Um die Menge des einzusetzenden Frischwassers zu reduzieren, wurde a) der Einsatz von Industrieabwässern [53] als auch b) eine Rückführung des Prozesswassers untersucht [48, 54, 55, u. a.]. Die wichtigsten Ergebnisse der entsprechenden Studien können wie folgt zusammengefasst werden:

- a) **Einsatz von Industrieabwässern:** Die Zusammensetzung des zugegebenen Wassers (pH-Wert, Ionenanteil oder organischer Kohlenstoffanteil) kann einen Einfluss auf die HTC haben. Untersucht wurde dies am Beispiel der HTC von Cellulose. Abhängig von der Zusammensetzung des Wassers konnten Unterschiede in der Beschaffenheit und Ausbeute der Produkte ausgemacht werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich Industrieabwässer für die HTC als Frischwasser-Substitute eignen, sofern diese kein CaCl_2 enthalten [53].
- b) **Rückführung des Prozesswassers:** Im Bezug auf unterschiedliche Aspekte wurde eine Rückführung des Prozesswassers betrachtet. U. a. wurde gezeigt, dass die Massenausbeute durch eine Rückführung um bis zu 10 Gew.-% erhöht werden kann, während der Brennwert unbeeinflusst bleibt und sich gelöste Komponenten im Prozesswasser bis zu einem Gleichgewicht anreichern [54]. Darüber hinaus haben die Menge des eingesetzten Wassers und die ausgetragenen gelösten organischen Komponenten einen bedeutenden Einfluss auf die Energiebilanz der HTC. Eine Rückführung von heißem Prozesswasser kann den Wirkungsgrad von unter 60 % auf ca. 80 % erhöhen [48]. Je nach Art der Rückführung (verdünnt oder unverdünnt) und in Abhängigkeit von den Prozessparametern (t, T) stellen sich unterschiedliche Gleichgewichtskonzentrationen der gelösten Komponenten (DOC) ein [55].

Es wurde weiterhin beschrieben, dass die aerobe Biodegradation der Abwässer durch eine Prozesswasserrückführung verschlechtert wird [55].

Insgesamt wurde der Aspekt der Wasserqualität bislang nur punktuell an ausgewählten Ausgangsmaterialien untersucht. Es wurde deutlich, dass es abhängig von der Wasserqualität einen Einfluss auf einzelne Reaktionspfade und

somit die Produkte gibt. Detaillierte Untersuchungen im Bezug auf die Prozessparameter fehlen zur Zeit noch. Dies könnte u. a. an der Komplexität der hydrothermalen Reaktionen liegen, welche im folgenden Kapitel dargestellt werden.

2.2 Hydrothermale Reaktionen von Biomasse

Im Gegensatz zu den fossilen Rohstoffen stellt Biomasse eine nachwachsende Energie- und Rohstoffquelle dar, welche die gesamte kohlenstoffhaltige Materie (tot, pflanzlich und tierisch) einschließt [16].

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit der Begriff Biomasse auf pflanzliche Biomassen beschränkt wurde², sind große Unterschiede in dem strukturellen Aufbau und der elementaren Zusammensetzung möglich, welche die hydrothermalen Reaktionen der Biomasse beeinflussen können. Darüber hinaus handelt es sich bei den meisten pflanzlichen Biomassen um heterogene Stoffgemische, welche z. T. saisonalen Schwankungen, sowohl im Mengenaufkommen als auch in der Zusammensetzung, unterliegen [16].

Aus diesem Grund sollen in diesem Kapitel zunächst allgemeine Unterschiede in pflanzlichen Biomassen anhand ihres molekularen Aufbaus dargestellt werden. Im Bezug auf die wichtigsten Grundbausteine der Biomasse (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) werden anschließend hydrothermale Reaktionen und das daraus resultierende Reaktionsnetzwerk der HTC aufgezeigt.

2.2.1 Aufbau pflanzlicher Biomasse

Gemäß der Abbildung 2.2 wird pflanzliche Biomasse über die Photosynthese gebildet, indem Lichtenergie zusammen mit CO₂ aus der Atmosphäre sowie Wasser und Nährstoffe aus dem Boden aufgenommen werden. Aus zunächst einfachen Kohlenhydraten (bestehend aus den Elementen C, H, O) werden weitere organische Stoffwechselprodukte wie z. B. Stärke, Cellulose, Lignin oder Proteine gebildet, welche sogenannte Biomakromoleküle darstellen. Abhängig

²Zur Vermeidung des 'Teller oder Tank'-Konfliktes werden für hydrothermale Verfahren ausschließlich Biomassen in Betracht gezogen, welche nicht für die Lebensmittelherstellung geeignet sind. Hierzu zählen Abfälle (z. B. kommunale Siedlungsabfälle, Agrarindustrie) oder holzige oder grasartige Biomassen [13, 52].

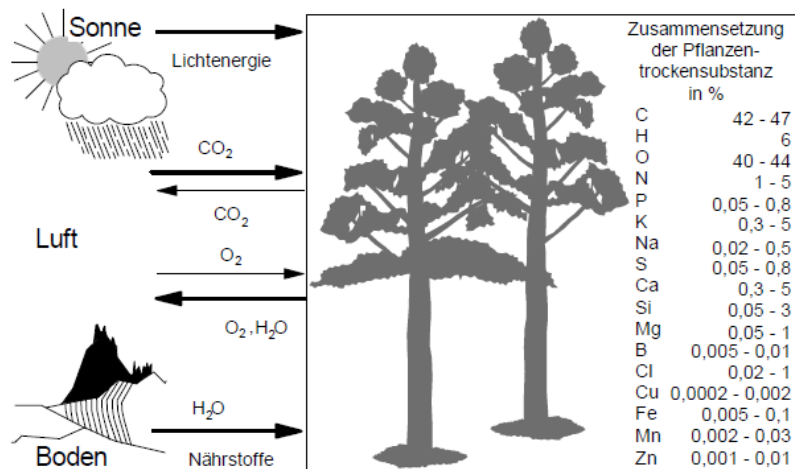


Abbildung 2.2: Bildung pflanzlicher Materie – eine schematische Darstellung unter Angabe der mittleren elementaren Zusammensetzung [16].

von Faktoren wie z.B. der Pflanzenart, klimatischen und pedologischen Gegebenheiten oder der Vegetationsperiode variieren sowohl die elementaren, als auch die molekularen Zusammensetzungen der trockenen Biomasse (vgl. Tabelle 2.1) [16].

Vorwiegend bestehen pflanzliche Biomassen aus den Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Für terrestrische Biomassen nehmen diese drei Komponenten mehr als 95 Gew.-% der Pflanzentrockenmasse ein (vgl. Tabelle 2.1). Weitere Komponenten können Proteine, Fette, Harze oder anorganische Bestandteile sein [16]. Für Holz ist der Zusammenschluss der drei Hauptkomponenten in Abbildung 2.3 schematisch mit den jeweiligen molekularen Strukturen dargestellt. Als zugfeste Faser ist Cellulose (in amorpher und kristalliner Form) von Hemicellulose und Lignin in einer Matrix umgeben. Diese sogenannte Inkrustierung der Cellulose schützt die Cellulose vor einem Abbau und verleiht der Biomasse die erforderliche Stabilität [56]. Besonders ausgeprägt sind Unterschiede in den Massenanteilen des Lignins unterschiedlicher Pflanzenarten: Während aquatische Pflanzen kein Lignin enthalten [57], besitzen holzige Biomassen zwischen 20 Gew.-% und 30 Gew.-% Lignin. Der Ligninanteil der drei angegebenen halmgutartigen Biomassen in Tabelle 2.1 liegt unter 20 Gew.-% [16]. Diese Unterschiede sind u.a. auf den jeweiligen Aufbau der

2.2. Hydrothermale Reaktionen von Biomasse

Tabelle 2.1: Vergleich der Zusammensetzung unterschiedlicher Biomassen und Kohlen im Bezug auf die elementare Zusammensetzung und Gehalte der Biomakromoleküle Cellulose (Cel.), Hemicellulose (Hemi), Lignin (Lig.), Extraktstoffen (Ext.) und Proteinen (Prot.). Als Referenzwerte sind die jeweiligen Daten von Stein- und Braunkohle angegeben [16].

	Brennstoff	C ^f %	H ^f %	O ^f %	N ^f %	Asche ^{a,f} %	Cel. %	Hemi %	Lig. %	Ext. %	Prot. %
verholzt	Fichtenholz	49,8 ^b	6,3 ^b	43,2 ^b	0,13 ^b	1,0 ^b	41,0 ^g	24,3 ^g	30,0 ^g	-	-
	Buchenholz	47,9 ^b	6,2 ^b	45,2 ^b	0,22 ^b	0,5 ^b	45,4 ^g	22,2 ^g	22,7 ^g	0,7 ^g	-
	Pappelholz	47,5 ^c	6,2 ^c	44,1 ^c	0,42 ^c	1,0 ^c	48,4 ^g	18,2 ^g	21,6 ^g	2,4 ^g	-
	Weidenholz	47,1 ^c	6,1 ^c	44,3 ^c	0,54 ^c	1,1 ^c	42,9 ^g	21,9 ^g	24,7 ^g	2,0 ^g	-
halmgutartig	Weizenstroh	45,6	5,8	42,4	0,48	1,8	38,0 ^f	29,0 ^f	15,0 ^f	-	4,0 ^f
	Miscanthus	47,5	6,2	41,7	0,73	1,4	43,0 ^f	24,0 ^f	19,0 ^f	-	3,0 ^f
	Heu ^d	45,5	6,1	41,5	1,14	2,8	-	-	-	-	-
	Rohrschwengel	41,4	6,3	43,0	0,87	3,3	25,0 ^f	25,0 ^f	14,0 ^f	-	13,0 ^f
	SGS ^e	37,1	5,1	33,2	1,49	5,6	-	-	-	-	-
Kohle	Steinkohle	72,5	5,6	11,0	1,3	0,9	-	-	-	-	-
	Braunkohle	65,9	4,9	23,0	0,7	0,4	-	-	-	-	-

^a Als Asche sind die in [16] angegebenen Gehalte von K, Ca, Mg, P, S und Cl zusammengefasst. ^b Holz mit Rinde. ^c Kurzumtriebe. ^d Heu aus der Landschaftspflege. ^e Straßengrasschnitt. ^f Angabe in Gew.-%_{TS}. ^g Angabe in Gew.-%.

Zell- und Faserstrukturen der Biomasse zurückzuführen [16, 57].

So verschieden der jeweilige Aufbau von Cellulose, Hemicellulose und Lignin ist (vgl. Abbildung 2.3), so unterschiedlich ist auch ihr hydrothermaler Abbau, welcher in den folgenden Abschnitten für die drei Hauptkomponenten beschrieben wird.

2.2.2 Cellulose

Die Trockenmasse der meisten Pflanzen besteht zu 30–50 Gew.-% aus Cellulose [13]. Damit ist Cellulose mit einer Neuproduktion von jährlich 10^{11} – 10^{12} t das häufigste nachwachsende Polymer [58].

Cellulose besteht als Homoglykan überwiegend aus einer Art von Saccharid-Bausteinen, (Glucosemolekülen) die β -1,4-glykosidisch miteinander verknüpft sind, kann jedoch auch andere Saccharide enthalten [56]. Zwei über β -1,4-glykosidisch verbundene Glucosebausteine werden als Cellobiose ($(C_{12}H_{20}O_{10})_{[n]}$) bezeichnet. Abhängig von der Art und Herkunft der Pflanze können einzelne Cellulosestränge unterschiedlich stark polymerisiert sein und aus bis zu 12.000 Glucosebausteinen bestehen [58]. Durch den Aufbau über β -1,4-glykosidische

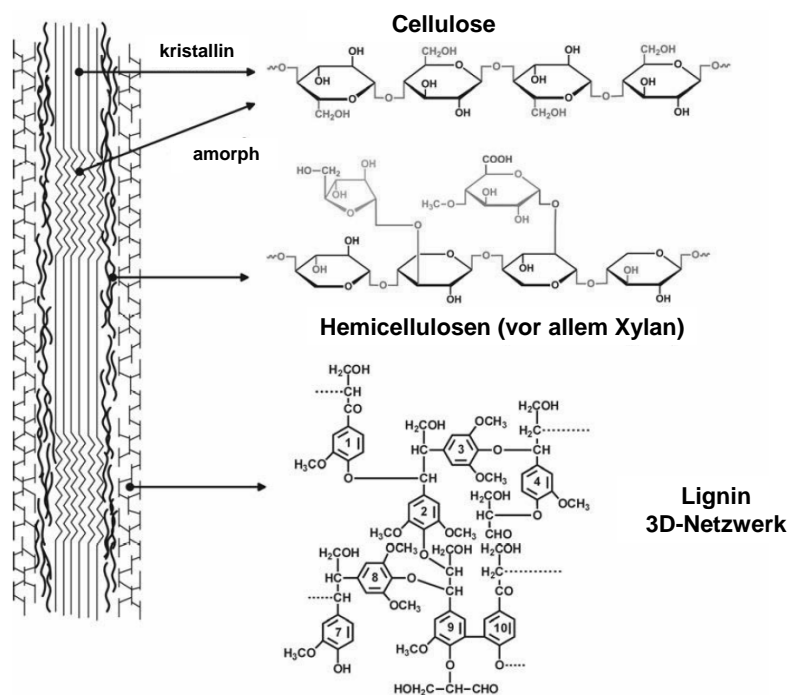


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung lignocellulärer Biomasse der Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin aus [56].

Verbindungen ergeben sich langgestreckte unverzweigte Cellulosestränge. Diese bilden untereinander Wasserstoffbrückenbindungen aus, sodass der gesamte Celluloseverbund stabilisiert wird (vgl. Abbildung 2.4). Auf diese Weise liegen in Pflanzen ca. 60–80 Gew.-% der Cellulose in kristalliner Form vor. Der übrige Teil der Cellulose befindet sich in amorphen, ungeordneten Cellulosestrukturen (vgl. Abbildung 2.3), dessen Anteil jedoch mit zunehmendem Alter der Pflanze abnimmt [56].

Innerhalb der Pflanzen sind die einzelnen Cellulosestränge in einer strukturellen Hierarchie geordnet, sodass sich einzelne Cellulose-Ketten zunächst zu parallelen Ketten (Micellen) zusammenschließen, welche zusammengeschlossen sogenannte Mikrofibrillen ausbilden [56]. Diese sind von amorphen Cellulosespiralen unterschiedlicher Länge umgeben [13]. Durch den Zusammenschluss von Mikrofibrillen bilden sich wiederum Makrofibrillen, welche Bestandteile der intrazellulären Kompartimente (z. B. Zellwände) sind [56]. Da zwischen den einzelnen Cellulosesträngen dieser Hierarchie keine kovalenten Bindungen bestehen, ist Cellulose trotz der großen Stabilität zum Teil löslich [56, 59]. Beim Vorgang des Auflöserns tritt die Cellulose dabei in Wechselwirkungen

mit dem Lösungsmittel, wobei zunächst ein Aufquellen der Cellulose erfolgt. Die Interaktionen beginnen an der Faseroberfläche und schreiten langsam ins Innere der Cellulosefasern voran. Dieser Vorgang ist diffusionsabhängig und führt zu einer Defibrillierung der Cellulose. Eine mechanische Vorbehandlung der Biomasse (z. B. mittels Kugelmühle) führt zu einem verbesserten Quell- und Lösungsverhalten [58, 59]. Reduzierte Partikelgrößen und Polymerisationsgrade können darüber hinaus die Reaktivität der Cellulose erhöhen [13].

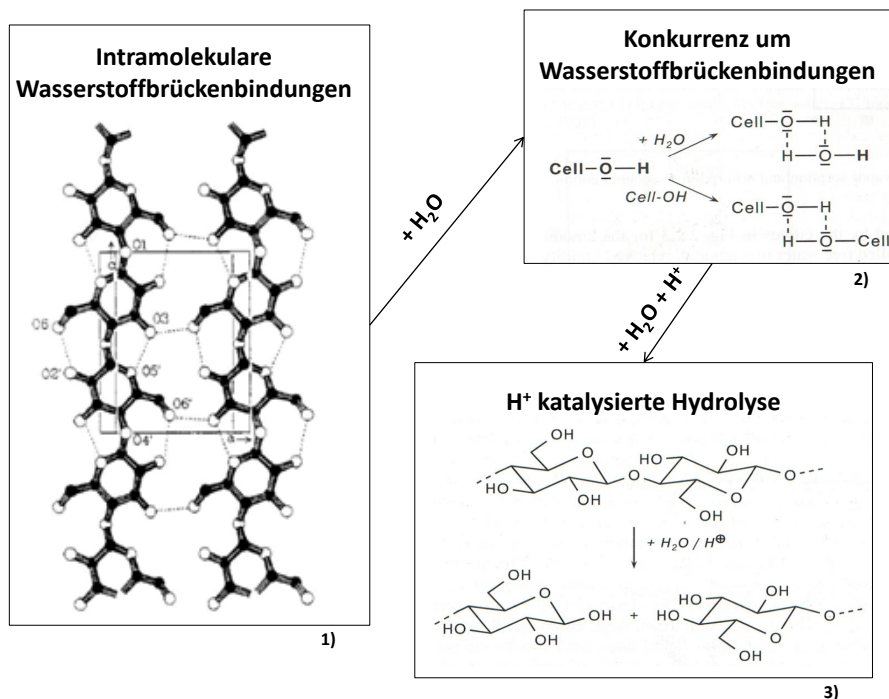


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Quellung und Hydrolyse von Cellulose. Ausgehend von parallel angeordneten und über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbundenen Cellulosesträngen (1) quillt durch die Zugabe von Wasser die Cellulose auf, sodass sie mit dem Wasser um Wasserstoffbrückenbindungen konkurriert (2). Durch H⁺-Ionen wird die Cellulose hydrolysiert (3). Die Abbildungen aus [58] wurden modifiziert.

Die vollständige Degradation von Cellulose kann durch chemischen, mechanischen oder thermischen Energieeintrag erfolgen, welche in der Literatur vor dem Hintergrund der Zellstoffgewinnung intensiv beschrieben sind [58]. Vor dem Hintergrund der HTC ist jedoch insbesondere die säurekatalysierte Hydrolyse von Bedeutung. Angriffspunkte der Cellulose sind jeweils die glykosidischen Bindungen. Diese können durch eine Protonierung des Sauerstoffs im

Ring oder zwischen zwei Glucoseeinheiten aufgebrochen werden [13, 58]. Insgesamt sind amorphe Teile der Cellulose deutlich instabiler als ihre kristallinen Gegenstücke [60]. So wird die Temperaturabhängigkeit der Degradation von amorpher Cellulose unter hydrothermalen Bedingungen ab 100 °C in Oligomere von 4–13 Einheiten beschrieben, welche ab ca. 150 °C in Monomere zerfallen. Kristalline Cellulose ist aufgrund der starken intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen dagegen weniger reaktiv, sodass für eine Zersetzung in die Monomere Temperaturen > 180 °C erforderlich sind [13, 60].

Der Aufschluss der Cellulose wird mit zunehmenden Temperaturen ab 220 °C stark beschleunigt [5]. Es besteht die Annahme, dass es sich unter 300 °C um einen heterogenen hydrolytischen Prozess handelt, in welchem die kristallinen Strukturen der Cellulose schichtweise aufgebrochen werden. Dieser Prozess beschleunigt sich mit zunehmenden Temperaturen, sodass es sich ab Temperaturen > 350 °C um einen schlagartigen (in Bruchteilen von Sekunden ablaufenden), homogenen Aufschluss handelt [61].

Die entstandenen Oligomere werden bei Temperaturen über 200 °C zu Glucosebausteinen umgewandelt, welche anschließend zu Fruktose isomerisieren und in Folgereaktionen u. a. 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (5-HMF) bilden können (vgl. Abbildung 2.5). Weitere Produkte des Celluloseabbaus können u. a. Erythrose ($C_4H_8O_4$), Dihydroxyacetone ($C_3H_6O_3$), Glycerinaldehyd ($C_3H_6O_3$) oder Methylglyoxal ($C_3H_4O_2$) sein, wobei eine zunehmende Reaktionszeit für die Folgereaktionen der Monomere förderlich ist [13]. Detaillierte Untersuchungen wurden u. a. von [62, 63] durchgeführt.

2.2.3 Hemicellulose

Hemicellulose ist nach Cellulose das zweithäufigste natürliche Polysaccharid und macht 10–35 Gew.-% der Biomasse aus [13].

Im Gegensatz zu Cellulose sind die polymeren Ketten der Hemicellulose kürzer (50–200 Einheiten), verzweigt und bilden amorphe Strukturen aus (vgl. Abbildung 2.3). Grundbausteine der Hemicellulose sind unterschiedliche Pentosen (Xylose und Arabinose) und Hexosen (Glucose, Mannose, Galactose) [56]. Durch diese heterogene und amorphe Struktur ist Hemicellulose angreifbarer und insgesamt reaktiver als Cellulose. Insbesondere die unter HTC-Bedingungen zusätzlich gebildeten Hydroniumionen beschleunigen die Hydrolyse der Hemi-

cellulose an den heterocyclischen Etherbindungen [13]. Diese Reaktivität wird u. a. zum Aufschluss von Biomasse im Rahmen des sogenannten 'hydrothermal pretreatment' oder der 'Solvolyse' verwendet [64–67].

Es konnte gezeigt werden, dass der Anteil der Hemicellulose mit zunehmender Zeit und Temperatur stark abnimmt. Erste hydrolytische Reaktionen der Hemicellulose sind bereits ab ca. 140 °C zu beobachten. Bei Temperaturen über 180 °C ist die Hemicellulose bereits vollständig zu den Monosacchariden aufgeschlossen, welche dann in Folgereaktionen weiterreagieren [13, 66]. Insgesamt ist der Einfluss der Temperatur auf den Aufschluss größer als der Einfluss der Reaktionszeit [68]. Gemäß der Abbildung 2.5 können in Folgereaktionen

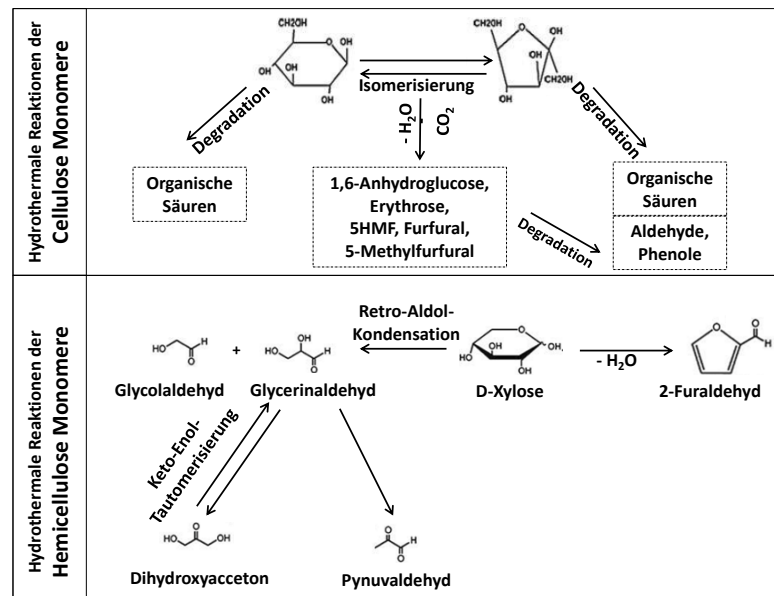


Abbildung 2.5: Reaktionspfade der Hydrolyseprodukte von Cellulose und Hemicellulose, geändert nach [13].

aus D-Xylose über Retro-Aldol-Kondensationen unterschiedliche Produkte wie z. B. Glycolaldehyd ($C_2H_4O_2$), Glycerinaldehyd ($C_3H_6O_3$), Dihydroxyaceton ($C_3H_6O_3$), Methylglyoxal (engl.: Pynualdehyd $C_3H_4O_2$) oder Furfural (engl.: 2-Furaldehyd $C_5H_4O_2$) gebildet werden.

Als Modellsubstanz für Hemicellulose wird in der Literatur Xylan oder Xylose (als Monomer) verwendet [13, 69].

2.2.4 Lignin

Eine weitere Hauptkomponente verholzter Biomasse ist Lignin [70]. Lignin stellt eine Gruppe von Verbindungen dar, welche aufgrund ihrer Größe ein besonders hohes Molekulargewicht besitzen ($> 10.000 \text{ Da}$). Der Aufbau von Lignin ist dadurch gekennzeichnet, dass es aus vielen Hydroxyl- und Methylsubstituierten Phenylpropaneinheiten besteht. Die drei häufigsten Monomere sind p-Coumaryl, Coniferyl und Sinapyl, welche jeweils durch Etherbindungen untereinander verknüpft sind [13]. Abhängig von der Biomasse sind die Mengenverhältnisse der drei Monomere unterschiedlich. Über kovalente Bindungen sind die Makromoleküle des Lignins mit Hemicellulose und den Mikrofibrillen der Cellulose verknüpft. Auf diese Weise stabilisiert Lignin die Biomasse gemäß der Abbildung 2.3 über dreidimensionale Verknüpfungen [13, 71] und schützt die Biomasse auch gegenüber dem Abbau durch unterschiedliche Mikroorganismen [72].

In der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zum hydrothermalen Abbau des Lignins bekannt, welche u. a. in [71] zusammengefasst wurden. Aufgrund der starken dreidimensionalen Verknüpfungen ist Lignin unter HTC-Bedingungen jedoch relativ unreaktiv, sodass die meisten hydrothermalen Verfahren zur Ligninumwandlung bei deutlich höheren Temperaturen stattfinden (vgl. Abbildung 2.6).

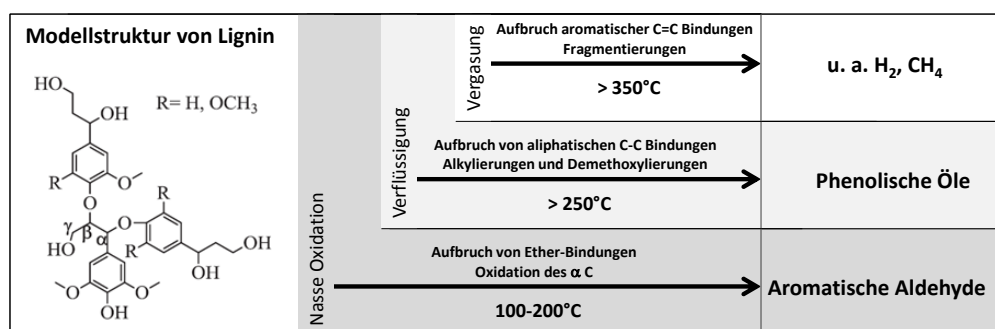


Abbildung 2.6: Reaktionspfade des hydrothermalen Abbaus von Lignin in Abhängigkeit von der Temperatur, modifiziert nach [71].

Unter Prozessbedingungen der HTC (bis 265°C) konnte gezeigt werden, dass Lignin im Gegensatz zu Cellulose und Hemicellulose am stabilsten ist. Es wird

daher angenommen, dass Lignin bei Temperaturen $< 265^{\circ}\text{C}$ entweder nicht reagiert oder nach einer Zersetzung sofort mit Bruchstücken rekondensiert und unlösliche und miteinander verknüpfte Polymere ausbildet [13]. Auf dieser Annahme wurden u. a. auch kinetische Ansätze entwickelt (s. Kapitel 2.3.3).

Gemäß der Abbildung 2.6 wird für mögliche hydrothermale Reaktionen unter HTC-Bedingungen angenommen, dass durch Lignin phenolische, aromatische Aldehyde gebildet werden [71, 73].

2.2.5 Reaktionsnetzwerk der HTC

Wie in Kapitel 2.2.2 bis 2.2.4 gezeigt wurde, reagieren die Hauptkomponenten der Biomasse unter HTC-Bedingungen jeweils unterschiedlich, sodass die HTC von Biomasse aus einem komplexen Netzwerk von nebeneinander ablaufenden Parallel- und Folgereaktionen besteht. Auch im Jahr 2015 wird die gesamte Umwandlung der Biomasse als nur teilweise verstanden und hoch komplex bezeichnet [44]. Um dieses komplexe Netzwerk an Reaktionen übersichtlich zusammenzufassen, ist eine häufig verwendete Darstellung des Reaktionsfortschritts das Van Krevelen-Diagramm [14, 52, 74, u. a.]. In diesem Diagramm werden die atomaren Verhältnisse von Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) jeweils im Bezug zu Kohlenstoff (C) gegeneinander aufgetragen (Abbildung 2.7). Da in der Regel die elementare Zusammensetzung des festen Eduktes mit der des Produktes verglichen wird, spiegelt das Van Krevelen-Diagramm alle im Prozess abgelaufenen Reaktionen wider, welche zu der Verschiebung der Verhältnisse geführt haben. Unberücksichtigt bleiben dagegen z. B. Isomerisierungsreaktionen oder Umlagerungen, welche die elementare Zusammensetzung nicht ändern. Charakteristisch ist, dass durch den Prozess der HTC beide Verhältnisse (O/C und H/C) mit fortschreitender Reaktion abnehmen. Die Datenpunkte der HTC-Produkte verschieben sich somit abhängig von der Stärke der Carbonisierung (Temperatur und Dauer) in der Abbildung von rechts oben nach links unten. Die HTC-Kohlen folgen somit in etwa den Entwicklungslinien geogener Kohle gemäß den Modellen aus der organischen Geochemie zur Beschreibung der natürlichen Inkohlung (z. B. Kerogen Typ III in Abbildung 2.7) [47].

Aus diesem Verlauf innerhalb des Diagramms leiten sich als Hauptreaktionspfade eine Dehydratisierung und Decarboxylierung ab, wobei die Abspaltung

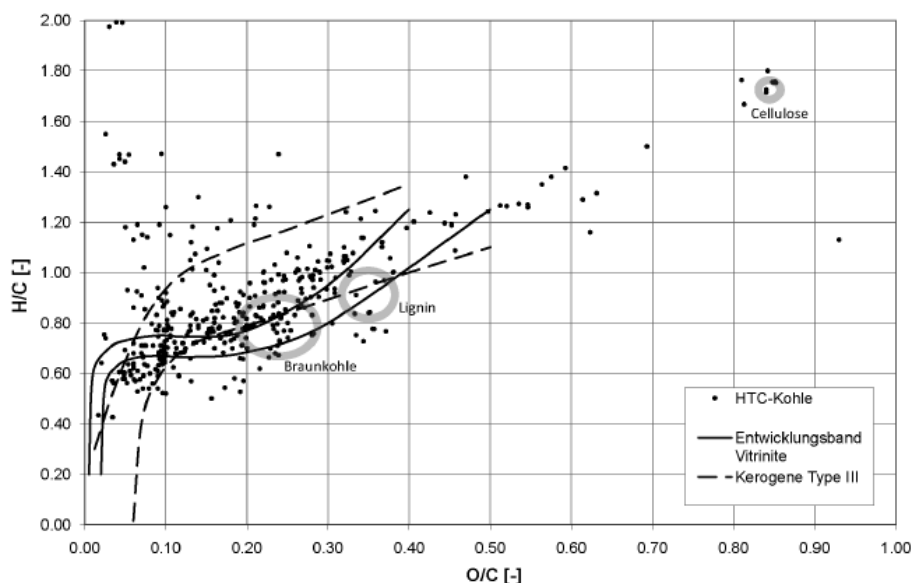
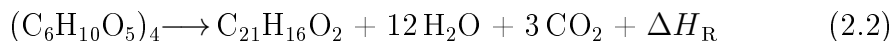


Abbildung 2.7: Van Krevelen-Diagramm mit Datenpunkten für Produkte der HTC. Zum Vergleich sind geochemische Entwicklungslinien der natürlichen Kohlegenese dargestellt [47].

von Wasser als die dominierende Reaktion angesehen wird [53, 75, 76, u. a.]. Diese Erkenntnis bestätigt die stark vereinfachte Bruttoreaktionsgleichung, welche von Bergius bereits im Jahr 1913 aufgestellt wurde. Demnach wird Cellulose in Kohle, Wasser, CO_2 und Wärme umgewandelt [2].



Die Praxis hat jedoch gezeigt, dass bei der Umsetzung von Biomasse weitere Nebenprodukte gebildet werden:

- Es entstehen geringe Mengen an Gasen (vornehmlich CO_2 , aber u. a. auch CO , CH_4) [14, 52, 74].
- Ein Teil der organischen Zwischenprodukte (organische Säuren, Zuckerderivate, phenolische Komponenten) befindet sich gelöst in dem Prozesswasser [14, 52, 74]. Die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs kann zwischen 2 und 13 g l^{-1} liegen [77], was einen erhöhten chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) beim oxidativen Abbau zur Folge hat [78].

Weitere Nebenprodukte können darüber hinaus volatil und potentiell schädlich sein (z. B. Benzol) [77, 79], oder sind nicht qualifizierbar [80]. Demnach sind die tatsächlich ablaufenden Reaktionen weitaus komplexer, als durch Gleichung (2.2) dargestellt.

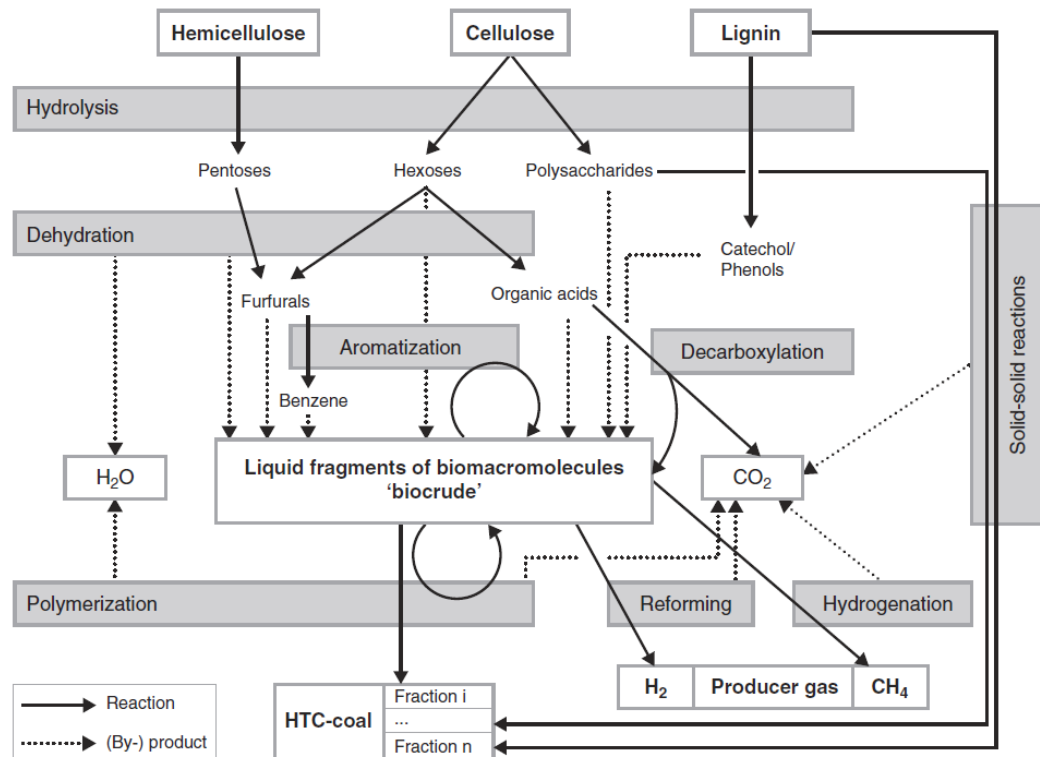


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerkes der HTC für die drei Hauptkomponenten Hemicellulose, Cellulose und Lignin aus [81].

chung 2.2 dargestellt.

Derzeit wird davon ausgegangen, dass der Prozess der Carbonisierung vorwiegend durch die Reaktionstypen Hydrolyse, Dehydratisierung, Decarboxylierung, Polymerisierung und Aromatisierung bestimmt wird, welche parallel bzw. nacheinander ablaufen [13, 14, 44, 76, 81]. Die bekannteste grafische Zusammenfassung der beteiligten Reaktionstypen ist in Abbildung 2.8 dargestellt, wobei ähnliche Zusammenfassungen der Reaktionsabläufe an anderen Stellen zu finden sind [52, 76, 82, 83]. Gemäß Abbildung 2.8 findet zu Beginn der HTC die **Hydrolyse** der Biomasse statt, die als geschwindigkeitsbestimmend gilt [83]. Für die drei Hauptkomponenten pflanzlicher Biomasse (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) wurde der jeweilige Aufschluss bereits gesondert betrachtet (Kapitel 2.2.2 bis 2.2.4). Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass eine Zugabe von Säuren die Hydrolyse von Kohlenhydraten beschleunigen kann [84]. Auch wurde ein sogenannter autokatalytischer Effekt durch die sich im Prozess bildenden organischen Säuren diskutiert [85]. Der Effekt der Hydrolyse auf Biomasse wird in Abbildung 2.9 dargestellt und zeigt schematisch den

Aufbruch und das Freilegen der Biomassebestandteile. Entstehende Produkte der Hydrolyse (aus Cellulose überwiegend Polysaccharide und Hexosen, aus Hemicellulose Pentosen und aus Lignin phenolische Komponenten) werden

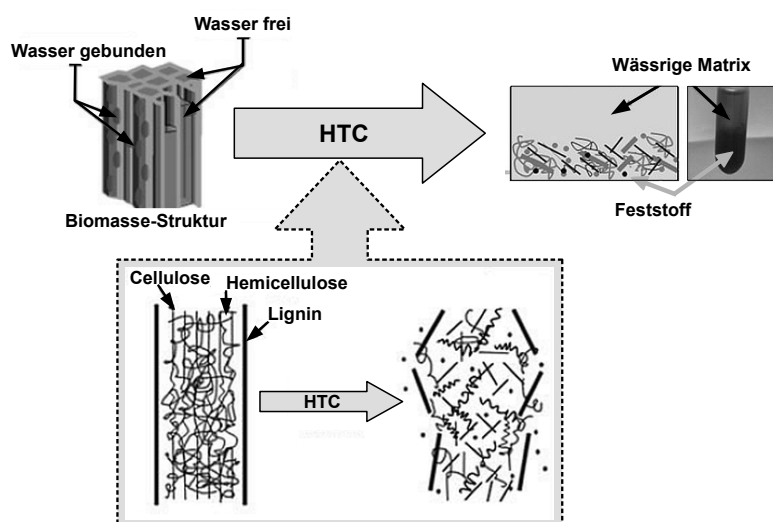


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Biomasseaufschlusses durch eine hydrothermale Behandlung (HTC) (modifiziert aus [86]).

auf diese Weise zum Teil im Prozesswasser gelöst [76, 81]. In Folgereaktionen wird von den gelösten Zwischenprodukten u. a. Wasser abgespalten. Diese **Dehydratisierung** erfolgt hauptsächlich durch die Eliminierung von Hydroxylgruppen aus Pentosen und Hexosen. Produkte der Dehydratisierung sind u. a. organische Säuren. Wie beschrieben, wird durch die Wasserabspaltung eine Erniedrigung der H/C und O/C-Verhältnisse im Feststoff erreicht [14, 52, 74]. Zusätzlich werden die hydrophilen Eigenschaften der HTC-Kohle durch den Verlust funktioneller Gruppen vermindert. Dies führt u. a. zu der in der Literatur beschriebenen, verbesserten Entwässerbarkeit (hydrophober Charakter [87]) und einem erhöhten Brennwert der Kohle [13]. Zeitgleich findet u. a. an den Produkten aus der Dehydratisierung eine Decarboxylierung statt. Durch die Abspaltung von CO_2 aus z. B. organischen Säuren erfolgt eine Eliminierung von Hydroxyl- und Carboxylgruppen [13–15, 52, 74, 82].

Die Furfurale und organischen Säuren aus den zuvor genannten Reaktionen bilden in **Aromatisierungsreaktionen** aromatische Verbindungen, die über chemische Bindungen und physikalische Wechselwirkungen eine dreidimensio-

nale Struktur und kolloide Kohlepartikel bilden können [13–15, 52, 74, 82]. Mit zunehmender Reaktionszeit und Temperatur nimmt der Anteil an aromatischen Verbindungen [88–91], die Rekalzitranz und gleichzeitig die Stabilität gegenüber mikrobiellem Abbau [30, 92] zu. Neben den genannten Reaktionstypen finden im Verlauf der HTC auch **Polymerisationsreaktionen** statt. Eine weit verbreitete Annahme ist, dass ein Teil der HTC-Kohle durch Polykondensationsreaktionen gebildet wird. Bei diesen reagieren insbesondere die ungesättigten, gelösten Fragmente der Biomasse untereinander zu Makromolekülen. Nebenprodukte dieser Polykondensationen sind CO_2 und H_2O [13–15, 52, 74, 82]. Aus diesem Grund wird in der Literatur diskutiert, ob das vorhandene Wasser die wasserbildenden Polykondensationen als Gleichgewichtsreaktion hemmt [47]. Da die entstehenden Makromoleküle in der flüssigen Phase nicht länger löslich sind, fallen diese als Feststoffe aus. Auf diese Weise wird die Kohle auf der einen Seite durch Produkte der Poly- und Aromatisierungsreaktionen aus gelösten Zwischenprodukten gebildet [13–15, 52, 74, 82]. Auf der anderen Seite wird eine direkte Feststoffumwandlung diskutiert. Diese kann durch intramolekulare Umwandlung von Cellulose zu Biokohle [15], bzw. durch das träge (inerte) Reaktionsverhalten von Lignin [81, 85] begründet werden. Insgesamt wurde deutlich, dass die hydrothermalen Bedingungen in Kombination mit den Unterschieden in der Biomassezusammensetzung zu einem komplexen Reaktionsnetzwerk der HTC führen, in welchem unterschiedlichste (Zwischen-)Produkte entstehen und weiterreagieren können. Einen entscheidenden Einfluss auf das Reaktionsnetzwerk scheint die höchste Temperatur, die im Prozess erreicht wird, zu besitzen [44]. Vor diesem Hintergrund wird in den folgenden zwei Kapiteln der Stand des Wissens zur Thermodynamik und Kinetik der HTC zusammengefasst.

2.3 Kinetik der HTC

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Abnahme der Eduktkonzentration bzw. die Zunahme der Produktkonzentration pro Zeiteinheit verstanden. Im Unterschied zu der beschriebenen Thermodynamik (vgl. Kapitel 2.4) sind aus der Literatur deutlich mehr Ansätze kinetischer Untersuchungen bekannt, welche sich jedoch stark voneinander unterscheiden [7, 14, 38, 64, 69, 75, 85,

93–101]. Um die vorhandenen Ansätze miteinander vergleichen und darauf aufbauend ein neues Modell entwickeln zu können, werden bestehende kinetische Modelle kategorisiert und in Unterkapiteln zusammengefasst.

Kategorisierung kinetischer Ansätze zur HTC

Gemäß der Abbildung 1.1 und dem Kapitel 2.2.5 ist die HTC ein komplexes thermochemisches Verfahren, bei dem in Abhängigkeit von den verwendeten Ausgangsstoffen und den Prozessparametern (t, T) verschiedene Reaktionstypen unterschiedlich schnell bzw. stark ablaufen. Je nach Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs ergeben sich große Unterschiede in der Qualität und Quantität von Produkten, welche im Rahmen des komplexen Reaktionsnetzwerks aus Hydrolyse, Decarboxylierung, Dehydratisierung, Polymerisierungen und Aromatisierungen gebildet werden.

Um vor diesem Hintergrund die Reaktionsgeschwindigkeit der HTC zu beschreiben, wurden verschiedene Vereinfachungen vorgenommen, um die komplexen Abhängigkeiten der Teilreaktionen zu minimieren und auf wenige Variablen einzuschränken. Die Untersuchungen sind an unterschiedlichen Standorten und mit unterschiedlichen Versuchsdurchführungen erfolgt, sodass sich die Ansätze meistens in den verwendeten Reaktoren, den Versuchsaufbauten, den Reaktionsbedingungen, den verwendeten Biomassen, aber auch den zugrundeliegenden Fragestellungen stark unterscheiden. Zum Teil wurden auch nur Teilreaktionen des Reaktionsnetzwerkes der HTC betrachtet, wie z. B. der hydrothermale Abbau von Glucose [97].

Umso wichtiger ist bei einem Vergleich und der Entwicklung eines kinetischen Modells in dieser Arbeit, dass die Unterschiede der bisherigen Ansätze und Versuchsdurchführungen berücksichtigt werden. Aus diesem Grund erfolgt in dieser Arbeit eine Kategorisierung in allgemeine und stoffspezifische Ansätze zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Abbildung 2.10). In **allgemeinen kinetischen Ansätzen** werden Umsätze entweder über Änderungen in der Elementarzusammensetzung (O-Gehalt) definiert [7, 14, 99] oder beruhen auf Massenausbeuten, z. T. mit Erweiterungen, sodass die Elementarzusammensetzung oder die Anteile von Cellulose, Hemicellulose und Lignin berücksichtigt werden [69, 85, 96, 100]. Informationen über Einzelkomponenten oder Nebenprodukte der Reaktion bleiben weitestgehend unberücksich-

tigt. Diese Informationen werden dagegen in **stoffspezifischen Ansätzen** berücksichtigt, indem der zeitliche Konzentrationsverlauf der Produkte oder Zwischenprodukte beschrieben wird. Da für die stoffspezifischen Ansätze die Konzentrations-Zeit-Informationen der (Zwischen-) Produkte auf unterschiedliche Weise generiert werden können, wird zwischen stöchiometrischen und analytischen Ansätzen unterschieden. In den erstgenannten Modellen werden über Stoff- und Massenbilanzen stöchiometrisch ausgeglichene Reaktionsgleichungen erstellt [98, 99]. Voraussetzung für dieses Vorgehen ist jeweils eine bekannte elementare Zusammensetzung der im Prozess verwendeten und erhaltenen Feststoffe. Konzentrationen der Nebenprodukte (z. B. H_2O oder CO_2) werden anschließend durch ein Bilanzieren errechnet. Im Gegensatz zu diesen

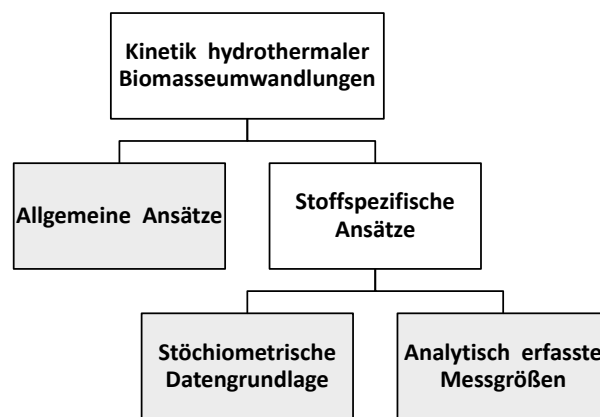


Abbildung 2.10: Kategorisierung von bestehenden Ansätzen zur Beschreibung der HTC-Kinetik. Grau hinterlegt sind die drei Ansätze, welche im Folgenden näher betrachtet werden.

theoretischen Abschätzungen der Nebenproduktkonzentrationen gibt es stoffspezifische Ansätze, in denen (Zwischen-)Produkte der HTC analytisch erfasst werden. Aufgrund der zahlreichen entstehenden Einzelkomponenten bei der HTC von Biomasse (vgl. Kapitel 2.2.5) erfolgt in diesen Fällen eine Fokussierung auf einige wenige Schlüsselkomponenten (z. B. HMF oder Glucose) [38, 85]. Häufig sind im Rahmen der analytischen Möglichkeiten weitere Vereinfachungen erfolgt. So wurden u. a. nur Teilschritte der HTC (z. B. Hydrolyse) betrachtet [95, 101] oder es wurde die Reaktion von Modellbiomassen (z. B. Cellulose) und deren Zwischenprodukten (z. B. HMF) untersucht [64, 75, 93, 94, 97].

Abhängig von der verwendeten Vorgehensweise unterscheiden sich die Modelle

sehr stark voneinander. Aus diesem Grund werden im Folgenden ausgewählte Ansätze aus den drei genannten Kategorien vorgestellt, indem jeweils die **Versuchsdurchführungen**, die **Modellentwicklungen** und die wesentlichen **kinetischen Ergebnisse** zusammengefasst werden.

2.3.1 Allgemeine kinetische Ansätze

In allgemeinen Ansätzen wird die Reaktionsgeschwindigkeit der HTC im Bezug auf unterschiedliche, meistens weitgefasste Parameter beschrieben. Zu diesen Parametern zählt u. a. die Beschreibung der **Feststoffausbeute** [85], der **elementaren Zusammensetzung** [7, 14, 99] oder die Beschreibung der **Kombination aus Feststoffausbeute und elementarer Zusammensetzung** [69]. Im Folgenden sollen diese drei Ansätze zusammengefasst werden.

1. Kinetik auf Basis der Feststoffausbeute [85]

Begründet durch die im Reaktionsnetzwerk (vgl. Kapitel 2.2.5) ablaufenden Reaktionen nimmt die Masse des Feststoffes während der HTC durch die Bildung von Zwischen- und Nebenprodukten (z. B. organische Säuren, H_2O , CO_2) ab. Bezogen auf das eingesetzte Ausgangsmaterial ist daher die Feststoffausbeute mit zunehmendem Grad der Carbonisierung rückläufig. Da der Feststoff (die Kohle) in den meisten Fällen das Zielprodukt ist, bietet sich eine Kinetik auf Basis des Gewichtsverlustes (engl.: mass loss kinetic) an. Als Beispiel wird an dieser Stelle das Modell von Reza et al. vorgestellt [85], welches u. a. in [13] aufgegriffen und diskutiert wurde.

Versuchsdurchführungen: Die dem Modell zugrundeliegenden Experimente wurden mit Weihrauchkiefer ($0,5 \pm 0,2$) mm durchgeführt. Trockene Weihrauchkiefer bestand aus 11,9 Gew.-% Hemicellulose, 54 Gew.-% Cellulose, 25 Gew.-% Lignin, 8,7 Gew.-% wasserlöslicher Extraktstoffe und 0,4 Gew.-% Asche. Das jeweils bei 105 °C getrocknete Material (0,2 g bzw. 1 g) wurde in einem speziellen Zwei-Kammer-Reaktor umgesetzt. Dieser ermöglichte es, dass die Biomasse zunächst bei Raumtemperatur in Kammer eins gelagert werden konnte, während die zweite Kammer mit 15 ml bzw. 30 ml deionisiertem Wasser auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt wurde. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde über ein Ventil die Biomasse schlagartig

in das Wasser der Kammer zwei gegeben. Nach gewünschter Verweilzeit in Kammer zwei (15 s bis 30 min) wurde das Reaktionsgemisch im Eisbad schlagartig abgekühlt. Auf diese Weise konnte ein vorzeitiger Beginn der Reaktionen innerhalb der Aufheizphase verhindert werden, sodass auch kurze Reaktionszeiten (< 1 min) bei einer Temperatur betrachtet werden konnten.

Modellbildung: Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere innerhalb der ersten fünf Minuten die Massenausbeute bei Reaktionstemperaturen von 200 °C, 230 °C und 260 °C jeweils auf 64 Gew.-%, 58 Gew.-% bzw. 54 Gew.-% zurück geht, im weiteren zeitlichen Verlauf (bis 30 min) die Änderungen allerdings nur noch gering sind. Um diese Ergebnisse mathematisch zu beschreiben, wurde ein Modell entwickelt, welches die Umsetzung der einzelnen Bestandteile der Biomasse berücksichtigt. Es wurde davon ausgegangen, dass:

- (i) **Hemicellulose** (H) vollständig zu löslichen Komponenten (S) und Gas (G) umgewandelt wird: $H \rightarrow S + G$
- (ii) **Cellulose** (C) nur unvollständig zu löslichen Komponenten (S) und Gas (G) umgewandelt wird und abhängig von dem Parameter β den Feststoff B_c bildet: $C \rightarrow \beta B_c + (1-\beta) (S + G)$
- (iii) **Lignin** (L) vollständig inert ist und somit nicht dazu beiträgt, dass die Feststoffausbeute reduziert wird: $L \rightarrow L$
- (iv) **Wasserlösliche Extraktstoffe** (AE) vollständig zu löslichen Komponenten (S) und Gas (G) umgewandelt werden: $AE \rightarrow S + G$
- (v) **Asche** aufgrund der geringen Massenanteile vernachlässigt werden kann.

Der zeitliche Abbau von Hemicellulose $H(t)$ und Cellulose $C(t)$ wurde jeweils durch eine Reaktion 1. Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 dargestellt (vgl. Gleichungen 2.3 und 2.4).

$$\frac{dH(t)}{dt} = -k_1 H(t) \quad (2.3)$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k_2 C(t) \quad (2.4)$$

Mit den Lösungen der Differentialgleichungen (Gleichungen 2.5 bis 2.8) können die zeitlichen Verläufe der Hemicellulose, Cellulose, Kohle und Lignin Konzentrationen beschrieben werden. Die Startwerte der einzelnen Komponenten

wurden jeweils mit dem Index $_0$ bezeichnet.

$$H(t) = H_0 e^{-k_1 t} \quad (2.5)$$

$$C(t) = C_0 e^{-k_2 t} \quad (2.6)$$

$$B_c(t) = \beta C_0 (1 - e^{-k_2 t}) \quad (2.7)$$

$$L(t) = L_0 \quad (2.8)$$

Die Gesamtmasse M der Feststoffe zum Zeitpunkt t ergibt sich aus der Summe der Einzelkomponenten (vgl. Gleichung 2.9), während die Massenausbeute Y mit den anfänglichen Massenanteilen von Hemicellulose, Cellulose und Lignin der trockenen Weihrauchkiefer (Y_{H0} , Y_{C0} und Y_{L0}) gemäß Gleichung 2.10 berechnet wird.

$$M(t) = H(t) + C(t) + B_c(t) + L(t) \quad (2.9)$$

$$Y(t) = \frac{M(t)}{M_0} = Y_{H0} \cdot e^{-k_1 t} + Y_{C0} \cdot e^{-k_2 t} + \beta Y_{C0} \cdot (1 - e^{-k_2 t}) + Y_{L0} \quad (2.10)$$

Kinetische Ergebnisse: Für die drei untersuchten Temperaturen (200 °C; 230 °C und 260 °C) konnte für den Parameter β gezeigt werden, dass dieser unabhängig von der Temperatur ist. Als Grenzwert für die maximale Degradation von Cellulose hat sich ein Wert von 54 % ($\beta = 0,54$) ergeben. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 wurden für die drei Temperaturen jeweils über die Minimierung der Summe der Fehlerquadrate berechnet. Das Ergebnis einer Arrhenius-Auftragung hat als Aktivierungsenergie der Hemicellulose-Degradation einen Wert von 29 kJ mol⁻¹ ergeben; für die Cellulose-Degradation wurde einen Wert von 77 kJ mol⁻¹ berichtet [85].

2. Kinetik auf Basis der elementaren Zusammensetzung [7, 14, 99]

Im Jahr 1982 wurde von Ruyter ein Modell zur technischen Inkohlung unter hydrothermalen Bedingungen vorgestellt. Der Fokus des Modells liegt auf

der geänderten elementaren Zusammensetzung des Inkohlungsproduktes, insbesondere dem reduzierten Sauerstoffgehalt [7]. Das ursprüngliche Modell wurde bis heute mehrfach aufgegriffen und u. a. auf die HTC übertragen [14, 99, 102].

Versuchsdurchführungen: In dem ursprünglichen Ansatz von Ruyter [7] wurden Datensätze aus der Literatur durch zahlreiche Experimente mit unterschiedlichen Biomassen (Abfallbiomasse bis hin zu Kohlen) erweitert. Dies ist in einem weiten Bereich möglicher Prozessbedingungen erfolgt (T: 120 bis 390 °C; t: 1 min bis 6 Monate). Ein Vergleich der Ergebnisse hat gezeigt, dass der Sauerstoffgehalt durch die hydrothermale Behandlung im Produkt stark abnimmt. Dieser Effekt wurde durch eine Abspaltung von CO₂ und H₂O erklärt, deren Verhältnis als r definiert wurde (vgl. Gleichung 2.11). Von [14] wurde zusammengefasst, dass für das Produktspektrum hydrothermalen Reaktionen von Cellulose bis Braunkohle r in einem Bereich zwischen 0,2 und 1 liegt, wobei unter subkritischen Bedingungen r unabhängig von der Temperatur ist.

$$r = \frac{(\text{CO}_2/\text{mol})}{(\text{H}_2\text{O}/\text{mol})} \quad (2.11)$$

Modellbildung: Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde die Annahme getroffen, dass das Verhältnis von Dehydratisierung zu Decarboxylierung in Abhängigkeit von dem verwendeten Edukt, dem Druck und dem pH-Wert bei subkritischen Bedingungen konstant ist. Weiter wurde angenommen, dass während der hydrothermalen Reaktion nur eine bestimmte Menge Sauerstoff über die Abbauprodukte Wasser und Kohlendioxid aus dem Ausgangsmaterial entfernt werden kann. Der minimal zu erreichende Sauerstoffgehalt im Produkt wurde daher unter Bezug auf Glanzbraunkohle (engl.: subbituminous coal) auf 6 Gew.-%_{daf} festgelegt. Der Umsatz f konnte mit Hilfe einer angepassten Arrheniusgleichung (s. Gleichung 4.10) für die Reaktionszeiten t (in Sekunden) empirisch beschrieben werden (vgl. Gleichung 2.12).

$$f = \frac{O_{\text{feed}} - O_t}{\Delta O_{\text{max}}} = 50 \cdot t^{0,2} \cdot e^{\frac{-3500}{T}} \quad (2.12)$$

Dabei stellt O_{feed} den Sauerstoffgehalt im Edukt und O_t den Sauerstoffgehalt im Produkt zum Zeitpunkt t dar. Die maximal mögliche Abnahme des Sauerstoffgehaltes ist gemäß der Annahme, dass dieser minimal auf 6 Gew.-%

reduziert werden kann, als $\Delta O_{\max} = O_{\text{feed}} - 6$ definiert. Die Reaktionstemperatur T wird entsprechend der Gleichung 4.10 in Kelvin angegeben [7].

Kinetische Ergebnisse: Dieser Zusammenhang wurde zunächst von [102] im Kontext der Braunkohleentwässerung aufgegriffen. Im Jahr 2010 hat Funke diesen Ansatz auf die HTC übertragen und den Zusammenhang zwischen dem Umsatz f und dem Kohlenstoffgehalt der Kohle dargestellt. Die Datengrundlage sind Literaturdaten unterschiedlicher Ausgangssubstrate gewesen [14]. Im Jahr 2012 wurde dieser Ansatz von Kruse erneut aufgegriffen und auf Messdaten der HTC von Biertreber übertragen [99]. Es konnte gezeigt werden, dass mit den von [7] gegebenen Parametern der gemessene Umsatz f_g systematisch von dem berechneten Umsatz f_b abweicht.

$$f_g = \frac{O_{\text{feed}} - O_t}{\Delta O_{\max}} \quad (2.13)$$

$$f_b = 50 \cdot t^{0,2} \cdot e^{\frac{-3500}{T}} \quad (2.14)$$

Aus diesem Grund wurde die Gleichung von Ruyter (2.14) in eine allgemeine Form für den berechneten Umsatz f_b überführt.

$$f_b = A \cdot t^B \cdot e^{\frac{-C}{T}} \quad (2.15)$$

Nach einer Anpassung der Parameter auf $A = 34,19$; $B = 0,1766$ und $C = 2884,2$ konnte der gemessene Umsatz der Biertreber-Experimente durch die Gleichung optimal beschrieben werden [99].

3. Kinetik auf Basis der Feststoffausbeute in Kombination mit der elementaren Zusammensetzung [69]

Während der 1. dargestellte Ansatz ausschließlich die abnehmende Feststoffausbeute als Maß des Reaktionsfortschritts heranzieht, wird in dem 2. Ansatz ausschließlich die elementare Änderung betrachtet. Als Zusammenfassung dieser beiden Ansätze kann die kombinierte Beschreibung der Feststoffausbeute mit der Steigerung des C-Gehaltes im Feststoff angesehen werden. Dieser Ansatz wurde von Jatzwauck und Schumpe veröffentlicht [69], weitere Ergebnisse hierzu sind in der Dissertation von Jatzwauck zusammengetragen [49].

Versuchsdurchführungen: Die dem Modell zugrundeliegenden Daten wurden durch Batchversuche generiert, indem luftgetrocknetes Landschaftspflegematerial (in [69] als 'soft rush' bezeichnet) einer Zerkleinerungsstufe von 0,2 mm carbonisiert wurde. Die Umsetzung ist jeweils mit einem TS-Gehalt von 1,9 Gew.-%, 4,6 Gew.-% und 10,3 Gew.-% in 500 ml deionisiertem Wasser erfolgt. Für Versuche mit einem TS-Gehalt von 1,9 % wurde zusätzlich der Einfluss von Zitronensäure ($0,2 \text{ g l}^{-1}$) untersucht. Die Biomassensuspension wurde jeweils auf die Reaktionstemperaturen (180 °C, 200 °C, 220 °C und 240 °C) geheizt und für eine definierte Zeit isotherm gehalten. Anschließend wurde die Reaktion durch Kühlung abgebrochen. Die durch Filtration erhaltenen Feststoffe wurden bei 105 °C getrocknet. Neben der Feststoffausbeute wurde der C-Gehalt der Kohle über eine Elementaranalyse ermittelt.

Modellbildung: Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass die Zugabe von Zitronensäure keinen ersichtlichen Einfluss auf die Feststoffausbeute oder den C-Gehalt des Feststoffes hat. Vielmehr konnte entsprechend der Erwartungen (s. Kapitel 2.2.5) gezeigt werden, dass die Feststoffausbeute mit zunehmender Reaktionshärte (t,T) abnimmt, während gleichzeitig der C-Gehalt zunimmt. Da die Feststoffausbeute zum Teil sogar unter den ermittelten Ligningehalten der Ausgangsbiomasse gelegen hat, konnte Lignin (anders als in Ansatz I, [85]) nicht als inert betrachtet werden. Auf Basis dieser experimentellen Ergebnisse wurde ein Reaktionsmuster für das kinetische Modell vorgeschlagen (vgl. Abbildung 2.11), in welchem die feste Ausgangsbiomasse (A) im ersten Reaktionsschritt zu gelösten Intermediaten (B) umgewandelt wird. In einem zweiten Schritt bildet sich aus den Intermediaten das feste kohleähnliche Produkt (C) oder aber die gasförmigen und gelösten Produkte D [49]. Die zeitlichen Än-

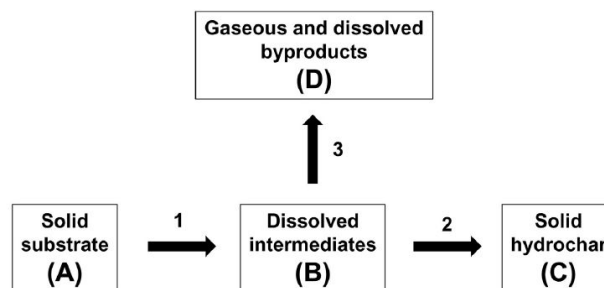


Abbildung 2.11: Reaktionsmuster für das allgemeine kinetische Modell nach [69]. Beschreibung der HTC-Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Feststoffausbeute unter Berücksichtigung des Kohlenstoffgehaltes.

derungen der Kohlenstoffkonzentrationen (in mg l^{-1}) der vier Komponenten A, B, C und D werden durch die Differentialgleichungen 2.16 bis 2.19 beschrieben, die unter der Annahme erstellt wurden, dass die Reaktion $A \rightarrow B$ sowie $B \rightarrow D$ Reaktionen erster Ordnung sind. Für die Bildung der Kohle $B \rightarrow C$ wird dagegen von einer höheren, unbekannten Ordnung n ausgegangen.

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A \quad (2.16)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B^n - k_3 c_B \quad (2.17)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B^n \quad (2.18)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_3 c_B \quad (2.19)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (k_1, k_2, k_3) wurde durch die Arrhenius-Gleichung berücksichtigt (vgl. Gleichung 2.20), sodass insgesamt 7 Unbekannte ($k_{1,0}, k_{2,0}, k_{3,0}, E_{A,1}, E_{A,2}, E_{A,3}, n$) bestimmt werden mussten.

$$k_x = k_{x,0} e^{-\frac{E_{A,x}}{RT}} \quad (2.20)$$

Um dieses Gleichungssystem lösen zu können, stand a) die Feststoffkonzentration c_{solids} , b) der mittlere Kohlenstoffgehalt des Feststoffes $X_{C,mean}$, c) der experimentell ermittelte maximale C-Gehalt des Feststoffproduktes bei der Carbonisierung von Landschaftspflegematerial von 72 Gew.-% und d) der experimentell ermittelte C-Gehalt der Biomasse von 47,9 Gew.-% (als Startwert) zur Verfügung. Mit diesen Informationen wurde das reine Endprodukt 'Kohle' (C) als Feststoff mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,72 definiert. Der erhaltene C-Gehalt $X_{C,mean}$ bestand demnach aus einer Fraktion des Ausgangsmaterials (A) und einer Fraktion der Kohle (C). Der Zusammenhang beider Fraktionen wurde durch den Faktor Y bestimmt (vgl. Gleichung 2.21).

$$X_{C,mean} = 0,479(1 - Y) + 0,72Y \quad (2.21)$$

Für jeden durchgeführten Batchversuch konnte auf diese Weise die Konzentration des Ausgangsmaterials c_A und des Produktes c_C , jeweils in g C l^{-1} , berechnet werden (vgl. Gleichungen 2.22 und 2.23).

$$c_A = (1 - Y)c_{\text{solids}}0,479 \quad (2.22)$$

$$c_C = Yc_{\text{solids}}0,72 \quad (2.23)$$

Kinetische Ergebnisse: Mit den so erhaltenen Konzentrationen wurden die Differentialgleichungen über ein numerisches Verfahren gelöst. Als Aktivierungsenergie E_{A1} für die Hydrolyse der Biomasse ($A \rightarrow B$) wurde ein Wert von 141 kJ mol^{-1} ermittelt. Für die Bildung der HTC-Kohle aus dem Intermediat B ($B \rightarrow C$) ist die Aktivierungsenergie E_{A2} (75 kJ mol^{-1}) mit der von E_{A3} ($74,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) vergleichbar. Für die Reaktionsordnung n der Kohlebildung aus dem Intermediat B wurde eine Ordnung von 1,53 ermittelt [69].

Tabelle 2.2: Aktivierungsenergien für unterschiedliche Biomassen aus [49]. Mit * gekennzeichnete Reaktionsordnungen wurden vorab definiert und nicht frei bestimmt.

Biomasse	E_{A1} kJ mol^{-1}	E_{A2} kJ mol^{-1}	E_{A3} kJ mol^{-1}	n
-	-	-	-	-
Cellulose	222,5	115,9	164,9	2,25
LPM	141	75	74,3	1,53
Rotbuchenlaub	59,1	40,9	55	1,53*
Rotbuchenlaub	62,9	46,9	55,6	2,48
Schilf	102,6	45,6	40,1	1,53*
Schilf	104,4	44,7	39	1,50

Weitere Ergebnisse auf Basis des vorgestellten Modells wurden in der Dissertation von Jatzwauck zusammengetragen [49]. Dort konnte u. a. gezeigt werden, dass das Modell auf andere Biomassen übertragbar ist (unter Anpassung der Reaktionskonstanten). Ermittelte Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien dieser Arbeit sind in Tabelle 2.2 zusammengetragen.

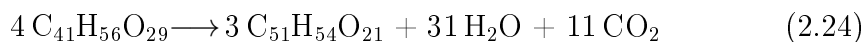
2.3.2 Stoffspezifische - stöchiometrische Ansätze

Als Grundlage für die bekannten stöchiometrischen (kinetischen) Ansätze der HTC kann die Veröffentlichung von Dinjus im Jahr 2011 angesehen werden, auch wenn die Kinetik der HTC in dieser Veröffentlichung nur nebensächlich betrachtet wird [98]. Das Ziel der Untersuchung ist es gewesen, weitere

Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus der HTC zu gewinnen. Insbesondere sollte der Einfluss von Lignin auf die Struktur der Kohle untersucht werden. Weiter verfolgt wurde der Ansatz 2012 von Kruse [99]. Aus diesem Grund wird im Folgenden chronologisch auf beide Ansätze eingegangen.

Versuchsdurchführungen Dinjus: Es wurden sechs verschiedene Biomassen (mikrokristalline Cellulose, Blumenkohl, Stroh, Gras (nicht homogenisiert), Buchenholz und Lignin) jeweils mit einem TS-Gehalt von 10 Gew.-% in einem 5 ml Reaktor umgesetzt. Carbonisiert wurde jeweils bei Temperaturen von 180, 200, 220 und 250 °C mit Reaktionszeiten von 4 und 17 h. Die Gasphase der Experimente wurde mittels GC-FID auf die Bestandteile untersucht. Die Produktsuspension wurde zunächst dekantiert, der Feststoff getrocknet und auf die Elementarzusammensetzung (C, H, N, O, S) untersucht [98].

Modellbildung Dinjus: Über die elementaren Zusammensetzungen von festen Edukten und Produkten (Kohlen) der HTC wurden stöchiometrische Reaktionsgleichungen entsprechend der Beispielgleichung 2.24 entwickelt [98].



Für die Erstellung dieser Gleichung wurden Schwefel-, Stickstoff- und der Aschegehalte in den betrachteten Proben vernachlässigt. Auf diese Weise konnte für jeden Versuch die entstandene Menge Wasser und Kohlenstoffdioxid als Nebenprodukte berechnet werden. Die in der Flüssigphase gelösten Komponenten wurden jedoch nicht weiter berücksichtigt. Es konnte beobachtet werden, dass die berechnete CO_2 -Menge in der Regel um einen Faktor 2 über den gemessenen Gasmengen gelegen hat. Als Ursachen wurden gelöstes und an die Asche gebundenes CO_2 diskutiert [98].

Mit den erhaltenen Daten konnte die Geschwindigkeit der Wasser- und CO_2 -Abspaltung entsprechend der Gleichungen 2.25 und 2.26 beschrieben werden.

$$\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = v_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.25)$$

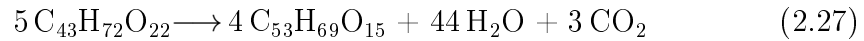
$$\frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = v_{\text{CO}_2} \quad (2.26)$$

Eine Bestimmung kinetischer Parameter war mit den gewählten Reaktionszeiten der Experimente nicht möglich. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass

über den stöchiometrischen Ansatz die bei der HTC gebildete Wassermenge abgeschätzt werden kann. Dies hat für die Bilanzierung und Beschreibung der HTC eine besondere Bedeutung, da das bei der Reaktion gebildete Wasser sich in einer wässrigen Phase befindet und somit analytisch nicht erfassbar ist [98]. Aus diesem Grund wurde der stöchiometrische Ansatz im Jahr 2012 für die Beschreibung der HTC von Biertreber erneut aufgegriffen [99].

Versuchsdurchführungen Kruse: In dem zweiten stöchiometrischen Ansatz wurden in 4 ml Mikroautoklaven die jeweiligen Biertrebersuspensionen mit einem TS-Gehalt von 8,8–16 Gew.-% in einem Temperaturbereich von 185–245 °C und einer Reaktionszeit von 1–6 h umgesetzt. Nach erfolgter Reaktion wurde das entstandene Gasvolumen über eine Volumenverdrängung quantifiziert und mittels GC qualifiziert. Die elementare Zusammensetzung (C, H, N) des getrockneten Feststoffes wurde mittels Elementaranalyzer bestimmt.

Modellbildung Kruse: Gemäß dem beschriebenen Ansatz von Dinjus wurde auf Grundlage der elementaren Zusammensetzungen von festen Edukten und Produkten für jeden Versuch eine eigenständige Reaktionsgleichung erstellt. Als Nebenprodukte der HTC wurden ausschließlich Wasser und Kohlendioxid berücksichtigt, sodass für die Carbonisierung von Biertreber (200 °C, 2 h) die folgende Reaktionsgleichung als Beispiel genannt wurde.



Betrachtet wurden ausschließlich die Bildung von Wasser und Kohlendioxid nach folgendem Muster³:

1. Für die konzentrationsabhängige Reaktionsgeschwindigkeit v der Bildung von Wasser gilt das Geschwindigkeitsgesetz gemäß Gleichung 2.28.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = v = k \cdot c_{\text{Biomasse}}^n \quad (2.28)$$

Die Bestimmung der Reaktionsordnung n und Geschwindigkeitskonstanten k erfolgte über eine Auftragung von $\ln v$ über $\ln c$ unter Variation der Anfangskonzentrationen.

2. In einem zweiten Schritt wurde die Temperaturabhängigkeit über den

³Die Bezeichnungen der Parameter aus [99] wurden an die Nomenklatur dieser Arbeit angepasst. Somit gilt: $k_0 \equiv A$ und $[\text{Biomasse}]^a \equiv c_{\text{Biomasse}}^n$.

Arrheniusansatz (vgl. Gleichung 4.10) beschrieben. Mit der Vereinfachung, dass die Aktivierungsenergie und Gaskonstante in einer Variablen E zusammengefasst wurden (s. Gleichung 2.29), wurde über eine Auftragung im Arrheniusplot der Arrheniusfaktor A und der Parameter E bestimmt [99].

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{T}} \quad (2.29)$$

Kinetische Ergebnisse Kruse [99]: Die ermittelten Reaktionsordnungen, Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Für die Dehydratisierung liegt E_A bei nur 15 kJ mol^{-1} , während für die Decarboxylierung die Aktivierungsenergie ca. das doppelte beträgt [99].

Tabelle 2.3: Kinetische Parameter für die HTC von Biertreber aus [99]. Angegeben sind die Reaktionsordnung n sowie die über Arrheniusberechnungen bestimmten Parameter A und E (Massebezug). Darüber hinaus wurde die Aktivierungsenergie E_A für die jeweiligen Reaktionszeiten t angegeben.

n	H ₂ O- Abspaltung			CO ₂ - Abspaltung		
	0,888			0,859		
t h	A (lg^{-1}) ^{0,9}	E K	E_A kJ mol ⁻¹	A (lg^{-1}) ^{0,9}	E K	E_A kJ mol ⁻¹
3	6,57	1876	15,6	3,44	3882	32,3
2	6,79	1597	13,3	2,20	4357	36,2
1	5,42	1984	16,5	2,31	4031	33,5

2.3.3 Stoffspezifische - analytische Ansätze

Während in stöchiometrischen Ansätzen der zeitliche Konzentrationsverlauf von Schlüsselkomponenten indirekt über Bilanzen berechnet wurden, konnten in sogenannten analytischen Ansätzen ausgewählte Schlüsselkomponenten direkt quantifiziert und für eine kinetische Beschreibung genutzt werden. Im Folgenden werden drei unterschiedliche analytische Ansätze betrachtet.

1. Kinetik des Glucoseabbaus [97].
2. Erweiterte Kinetik der Biertreberumwandlung [38].
3. Kinetik auf Basis einer 'insitu'-Beprobung [75].

1. Kinetik des Glucoseabbaus [97]

Entsprechend der Darstellung des Reaktionsmechanismus in Kapitel 2.2.5 kann sowohl die Bildung als auch der Abbau von Glucose als ein typischer Reaktions-

pfad der HTC angesehen werden. Aus diesem Grund behandelt das Manuskript von Yu und Wu aus dem Jahr 2011, welche die Kinetik des Glucoseabbaus in heißem komprimierten Wasser (engl.: hot-compressed-water; HCW) untersucht, eine zentrale Teilreaktion im gesamten HTC-Reaktionsnetzwerk [97].

Versuchsdurchführungen: Glucose wurde in einem Temperaturbereich von 175 bis 275 °C in einem kontinuierlichen Durchflussreaktor für Reaktionszeiten von bis zu 60 Sekunden umgesetzt. Nach rascher Abkühlung wurde das Produkt auf die noch vorhandene Rest-Glucose sowie deren Abbauprodukte (Fructose, Glycerinaldehyd, Glycolaldehyd, Erythrose, 5-HMF, 1,6-Anhydroglucose und Cellobiose) hin analysiert. Die Analytik ist mittels ‘High Performance Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection’ (HPAEC-PAD) durchgeführt worden [97].

Modellbildung: Unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung ist die Beschreibung des Glucoseabbaus durchgeführt worden. Mit G_0 als Ausgangskonzentration, der Glucosekonzentration G zum Zeitpunkt t (in mg l^{-1}) und der Geschwindigkeitskonstanten k (in s^{-1}) wurde die Geschwindigkeitsgleichung 2.30 erstellt.

$$-\ln \left(\frac{G}{G_0} \right) = k \cdot t \quad (2.30)$$

Durch eine graphische Auftragung von $-\ln \left(\frac{G}{G_0} \right)$ über der Reaktionszeit t konnte für acht verschiedene Anfangskonzentrationen G_0 (Glucose: 0,01 bis 1000 mg l^{-1}) ein linearer Zusammenhang gezeigt und die entsprechende Geschwindigkeitskonstante k ermittelt werden.

Kinetische Ergebnisse: Ergebnisse des Modells zeigen, dass die Geschwindigkeit sehr stark durch G_0 und T bestimmt wird. Während eine Temperaturerhöhung bei gleicher Konzentration die Geschwindigkeitskonstante erhöht, reduziert bei konstanter Temperatur eine Konzentrationserhöhung die Geschwindigkeitskonstante. Dieser Effekt kann insbesondere für $G_0 < 100 \text{ mg l}^{-1}$ beobachtet werden. Bei Konzentrationen $> 100 \text{ mg l}^{-1}$ unterscheiden sich die k -Werte nur noch geringfügig. Für ausgewählte Temperaturen und Konzentrationen sind die entsprechenden Werte aus den Abbildungen von [97] in Tabelle 2.4 zusammengetragen. Im Rahmen weiterer Auswertungen konnte gezeigt werden, dass die Geschwindigkeitskonstanten nicht nur von der Temperatur und G_0 beeinflusst wird, sondern zusätzlich auch durch das Ionenprodukt von Was-

Tabelle 2.4: Geschwindigkeitskonstanten des hydrothermalen Glucoseabbaus für unterschiedliche Anfangskonzentrationen der Glucose (G_0) und Temperaturen [97].

	G_0 $< 0,1 \text{ mg l}^{-1}$	G_0 1 mg l^{-1}	G_0 10 mg l^{-1}	G_0 100 mg l^{-1}
$k_{T200^\circ\text{C}} / \text{s}^{-1}$	ca. 0,015	ca. 0,01	$< 0,01$	ca. 0,005
$k_{T225^\circ\text{C}} / \text{s}^{-1}$	ca. 0,045	ca. 0,036	ca. 0,02	ca. 0,01
$k_{T275^\circ\text{C}} / \text{s}^{-1}$	ca. 0,45	ca. 0,32	ca. 0,15	$< 0,1$

ser (s. Abbildung 2.1). Des Weiteren konnten die detaillierten Analysen zeigen, dass die Anfangskonzentration der Glucose die Reaktionspfade des Glucoseabbaus maßgeblich beeinflusst: Während bei niedrigen Glucosekonzentrationen bevorzugt Glucose zu Fructose und/oder Aldehyden umgewandelt wird, finden bei hohen Konzentrationen bevorzugt Dehydratisierungsreaktionen zu 5-HMF statt. Die weiteren Auswertungen des Glucoseabbaus ergaben Aktivierungsenergien zwischen 90 und 109 kJ mol⁻¹ bei Anfangskonzentrationen von 0,01 bzw. 1000 mg l⁻¹ [97]. In der Literatur sind weitere stoffspezifische kinetische Untersuchungen des Glucoseabbaus bekannt. So ist bei deutlich höheren Glucosekonzentrationen (3,6 bis 216 g l⁻¹) eine Aktivierungsenergie von 121 kJ mol⁻¹ ermittelt worden [103].

2. Erweiterte Kinetik der Biertreberumwandlung [38]

Während in den ersten dargestellten Ansätzen von Kruse [98, 99] die Kinetik der HTC über allgemeine Ansätze bzw. über stöchiometrische Methoden beschrieben worden ist, wird in der neusten Veröffentlichung aus dem Jahr 2015 ein anderes Vorgehen gewählt [38].

Versuchsdurchführungen: Ausgehend von den bereits beschriebenen Experimenten in Kapitel 2.3.2 wurden weitere Experimente mit Biertreber durchgeführt (T: 180 bis 220 °C; t: 30 bis 90 Minuten; TS-Gehalt 8,8–16,8 Gew.-%), um ein kinetisches Modell unter Berücksichtigung des reaktionsträgen Lignins zu entwickeln. Nach der Modellentwicklung und Parameteranpassung auf Datenbasis von Biertreberexperimenten ist eine Übertragung auf weitere Biomassen und eine Überprüfung des Modells durch eine stoffliche Quantifizierung u. a. von HMF, Glucose und CO₂ erfolgt.

Modellentwicklung: Das Grundprinzip des entwickelten Modells basiert auf dem in Kapitel 2.2.5 beschriebenen Reaktionsnetzwerk, welches auf ein stark vereinfachtes Reaktionsschema übertragen wurde (s. Abbildung 2.12). Demnach

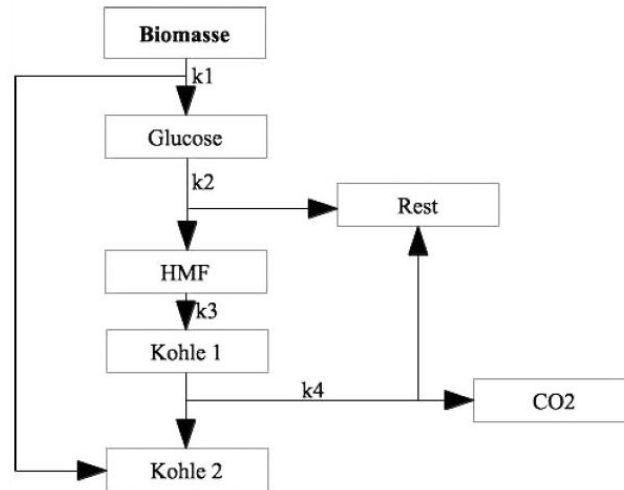


Abbildung 2.12: Reaktionsschema für das erweiterte, stoffspezifische kinetische Modell nach [38].

wird die Biomasse während der HTC auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden umgesetzt:

- Im 1. Reaktionspfad wird ein Teil der Biomasse aufgeschlossen, sodass in der Flüssigphase Glucose vorliegt. Ein Teil dieser Glucose wird wiederum weiter zu HMF umgewandelt. Der verbleibende Teil der Glucose bildet in der Flüssigphase weitere gelöste Nebenprodukte (wie z. B. organischen Säuren) und wird als Rest bezeichnet. Im Rahmen von Polymerisationsreaktionen entsteht aus HMF die erste Kohlefraktion (Kohle1 = K1).
- Über einen zweiten Reaktionspfad wird die Biomasse über eine Feststoffreaktion in eine zweite Kohlefraktion (Kohle2 = K2) umgewandelt. Beide Kohlefraktionen bilden zusammen das feste Kohleprodukt der HTC. Eine Differenzierung zwischen beiden Fraktionen erfolgt ausschließlich in dem Modell.

Beschrieben wird dieses Modell durch vier Reaktionsgleichungen und Geschwindigkeitsgesetze mit den jeweiligen massebezogenen Konzentrationen, Geschwindigkeitskoeffizienten k , sowie den Massenanteilen (a, b, p, d, e, f und g):

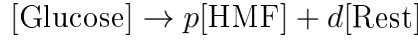
1. Feststoffreaktion und Bildung der Kohlefraktion K2 durch die Reaktion:



$$\frac{d[\text{Biomasse}]}{dt} = -k_1[\text{Biomasse}] \quad (2.31)$$

Unter Einhaltung der Massenbilanz gilt: $1 = a + b$.

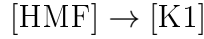
2. Umwandlung der in Reaktion 1 gebildeten Glucose zu HMF und einem organischen gelösten Rest:



$$\frac{d[\text{Glucose}]}{dt} = ak_1[\text{Biomasse}] - k_2[\text{Glucose}] \quad (2.32)$$

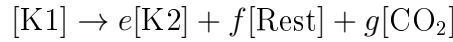
Gemäß der Massenerhaltung aus Reaktion 1 ergibt sich $a = p + d$.

3. Polymerisation von HMF zur Kohlefraktion K2 unter der Annahme einer Reaktion 4. Ordnung:



$$\frac{d[\text{HMF}]}{dt} = pk_2[\text{Glucose}] - k_3[\text{HMF}]^4 \quad (2.33)$$

4. Umwandlung von der Kohlefraktion K1 zu einem gelösten Rest und CO_2 :



Entsprechend der Massenerhaltung gilt für die Aufteilung der Kohlefraktion K1: $p = e + f + g$.

$$\frac{d[\text{K1}]}{dt} = k_3[\text{HMF}]^4 - k_4[\text{K1}] \quad (2.34)$$

$$\frac{d[\text{K2}]}{dt} = ek_4[\text{K1}] + bk_1[\text{Biomasse}] \quad (2.35)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen wurde über einen modifizierten Arrhenius-Ansatz (als Bsp. vgl. Gleichung 2.36) berücksichtigt.

$$\frac{d[\text{Biomasse}]}{dt} = -A_1 T^{0,5} e^{\left(\frac{E_{A1}}{RT}\right)} [\text{Biomasse}] \quad (2.36)$$

Kinetische Ergebnisse: Ergebnisse der Modellierung sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst. Demnach besitzt die erste Reaktion eine Aktivierungsenergie von ca. 47 kJ mol^{-1} und der zweite Reaktionsschritt (bestehend aus Decarboxylierungen und Dehydratisierungen) eine Aktivierungsenergie von über

100 kJ mol⁻¹. Als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion wurde der Aufschluss der Biomasse (Reaktion 1) angesehen, welche durch die Anwesenheit von Lignin (als Strukturverfestiger) gehemmt werden kann. Die Annahme, dass der reaktionsträge Massenanteil b aus der ersten Reaktion mit dem gemessenen Ligninanteil übereinstimmt, konnte über Analysen nicht bestätigt werden. Darüber hinaus wurde das Modell auf weitere Biomassen (Blumenkohl, Heu, Gras, Buchenholz, Sonnenblume, Gerste, Kaffeepflanze, Maisstroh und Weizenstroh) übertragen. Dies ist mit den für Biertreber optimierten Parametern erfolgt, sodass nur noch der Ligninanteil (b) und der Frequenzfaktor A_1 angepasst wurden. Ein abschließender Vergleich der modellierten Konzentrationen mit gemessenen Konzentrationen der erfassten Zwischenprodukte zeigt für die untersuchten Biomassen überwiegend eine gute Übereinstimmung [38].

Tabelle 2.5: Kinetische Parameter für das erweiterte, stoffspezifische kinetische Modell von [38]. Zusammenfassung von Aktivierungsenergien E_A und Faktoren A für die HTC von Biertreber.

Reaktion	E_A / kJ mol ⁻¹	Frequenzfaktor A
1	47,7	$3,47\text{E}+01 / \text{s}^{-1}\text{K}^{-0,5}$
2	107,6	$1,69\text{E}+10 / \text{s}^{-1}\text{K}^{-0,5}$
3	41,6	$1,60\text{E}+07 / \text{g}^{-3}\text{s}^{-1}\text{K}^{-0,5}$
4	88,2	$3,64\text{E}+03 / \text{s}^{-1}\text{K}^{-0,5}$

3. Kinetik auf Basis einer 'insitu'-Beprobung [75]

In einer Studie von Reza aus dem Jahr 2014 wurde u. a. der zeitliche Konzentrationsverlauf von Produkten der Hydrolyse während der HTC untersucht. Das Besondere und bislang Einmalige an dieser Studie war die Art der Probenahme [75]:

Bislang wurden für das zeitliche Erfassen der reaktionsbedingten Produktänderungen zeitaufwändige Versuchsreihen durchgeführt (wie z.B. in [38, 49]), bei denen in identisch durchgeführten Versuchen das Reaktionsgemisch zunächst auf Reaktionstemperatur gebracht und anschließend isotherm für die zu untersuchende Zeit gehalten wurde. Abschließend wurden diese Versuche dann zügig abgekühlt, um Rückschlüsse auf die Produktzusammensetzung im Reaktor nach erfolgter Reaktionszeit ziehen zu können. Erst durch die Kombination mehrerer Versuche mit unterschiedlichen Haltezeiten konnten die zeitlichen Änderungen kinetisch beschrieben werden [38, 49].

Mit Hilfe der 'insitu'-Beprobung in der Studie von Reza konnten im Rahmen

einer isothermen Versuchsdurchführung über ein spezielles System zur Probenahme aus einem 18,6l-Reaktor zu jeder gewünschten Reaktionszeit Proben von Feststoff und Flüssigphase entnommen werden, sodass ein nahezu direkter Einblick in das Reaktionsgemisch gewährt wurde.

Versuchsdurchführungen: Vor dem beschriebenen Hintergrund wurden drei unterschiedliche Ausgangsmaterialien (Cellulose, Weizenstroh und Pappelholz) bei Temperaturen von 200; 230 und 260 °C isotherm carbonisiert, indem jeweils 1 kg trockene Biomasse und 8 l deionisiertes Wasser mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹ aufgeheizt wurden. In der isothermen Phase sind anschließend elf Probenahmen nach jeweils 0; 10; 20; 40; 60; 90; 120; 180; 240; 360 und 480 Minuten erfolgt. Die generierten Flüssigphasen wurden u. a. auf die Konzentrationen von HMF, Furfural und Zuckern (Saccharose, Glucose und Fructose) analysiert [75].

Modellbildung: Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, dass die Produkte der Hydrolyse mit zunehmender Reaktionsintensität (t,T) wieder abgebaut werden. Diese Beobachtung deckt sich mit dem bislang bekannten Reaktionsnetzwerk der HTC (vgl. Kapitel 2.2.5). Aus diesem Grund wurde für HMF, Furfural und Zucker ein kinetisches Degradationsmodell entwickelt. Ausgehend von dem Punkt der höchsten gemessenen Konzentration wurde eine Degradationsreaktion erster Ordnung angenommen. Für die drei betrachteten Komponenten des gesamten Zuckers, HMF und Furfural konnten die Reaktionen durch ein Geschwindigkeitsgesetz (vgl. Gleichung 2.37) beschrieben werden, in welchem i als Platzhalter für die jeweilige Komponente steht.

$$\frac{di(t)}{dt} = -k_i \cdot i(t) \quad (2.37)$$

Die jeweiligen differentiellen Geschwindigkeitsausdrücke wurden analytisch durch Integration gelöst und in die Form der Gleichung 2.38 umgewandelt.

$$i(t) = i_{max} \cdot e^{-k_i t} \quad (2.38)$$

In diesem Ausdruck entspricht i_{max} der maximalen Konzentration der Komponente i zu Beginn der Degradation, k_i entspricht der Geschwindigkeitskonstanten der Komponente i [75]. Mittels nicht-linearer Regression wurden über elf Zeitpunkte von jeweils drei Temperaturen und unterschiedlichen Biomass-

sen (Cellulose, Weizenstroh und Pappelholz) die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die daraus resultierenden Aktivierungsenergien sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

Kinetische Ergebnisse: Die Aktivierungsenergien für die drei untersuchten Biomassen und Zwischenprodukte unterscheiden sich sehr stark: Während die Aktivierungsenergie der Degradation von HMF und Furfural während der HTC von Cellulose bei 192 bzw. 217 kJ mol⁻¹ liegt, sind die entsprechenden Werte für Weizenstroh und Pappelholz deutlich geringer. Der Unterschied wurde durch einen Verweis auf die Literatur legitimiert, wonach die Aktivierungsenergie für Modellsubstanzen wie Cellulose scheinbar höhere Werte annimmt als für Biomassen (z. B. in [41, 85]). Als Grund für die Unterschiede zwischen Modellsubstanzen und Biomassen wurden mögliche katalytische Effekte von Abbauprodukten oder anorganischen Bestandteilen diskutiert [75].

Tabelle 2.6: Aktivierungsenergien E_A für die Degradation von HMF, Furfural und Zuckern für drei verschiedene Edukte [75].

Zwischenprodukt	Cellulose	Weizenstroh	Pappelholz
-	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$
HMF	191,62	135,46	130,2
Furfural	216,74	89,68	74,2
Gesamt Zucker	-	127,71	95,27

2.3.4 Zusammenfassung und Erwartungen an ein neues kinetisches Modell

Kinetische Modelle werden sowohl für die Auslegung und Optimierung einer Anlage als auch für den großtechnischen Betrieb benötigt. Abhängig von dem jeweiligen Produktionsziel und den wirtschaftlichen sowie gesetzlichen Vorgaben müssen definierte Ziele erreicht werden. Dazu gehört für HTC-Anlagen, dass ein Zielprodukt mit einer möglichst hohen Energie- und Kohlenstoffeffizienz hergestellt werden kann und gleichzeitig die Bildung von (evtl. toxischen) Nebenprodukten vermieden wird. Im Idealfall können über das kinetische Modell Rückschlüsse auf die Wärmeentwicklung der Reaktion gezogen werden. Um diese Anforderungen zu erreichen, sind die in Kapitel 2.3.1, 2.3.2 und 2.3.3 vorgestellten Modelle nur zum Teil geeignet. Insbesondere ist vor dem Hintergrund der thermodynamischen Untersuchungen dieser Arbeit wichtig, dass das kinetische Modell die Reaktionspfade abbilden kann, welche für die Wärmeent-

wicklung während der HTC verantwortlich sind. Nach aktuellem Verständnis sind dies Dehydratisierungen [25]. Da die Bildung von Wasser weder von allgemeinen noch von stoffspezifischen Modellen beschrieben werden kann, soll das stöchiometrisches Bilanzmodell von [98, 99] aufgegriffen und um Stickstoff und in der Flüssigphase gelöste Komponenten erweitert werden.

2.4 Thermodynamik der HTC

Allgemein ist unter dem Begriff Thermodynamik die Lehre von Energieänderungen durch chemische oder physikalische Vorgänge zu verstehen. Die Grundlage bildet der 1. Hauptsatz der Thermodynamik, welcher die Energieerhaltung beschreibt (vgl. Anhang 6.3). Darauf aufbauend kann durch eine thermodynamische Betrachtung ein Prozessablauf beschrieben und auch gesteuert werden. Für einen exothermen Prozess (wie z. B. die HTC) bedeutet der 1. Hauptsatz,

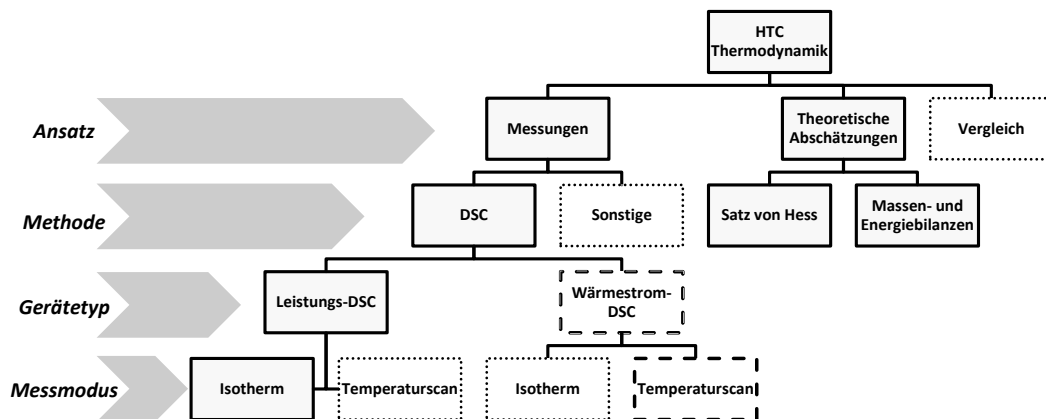


Abbildung 2.13: Ansätze zur Untersuchung der HTC-Thermodynamik. Eine Übersicht differenziert nach Methoden, verwendeten Geräten und jeweiligem Messmodus. Der Linientyp der Umrandungen gibt Auskunft über die jeweilige Bedeutung und Häufigkeit der Verwendung im HTC-Bereich. Liniert: Etablierte und veröffentlichte Ansätze; Gepunktet: Bekannt aber nicht näher definierte Ansätze; Gestrichelt: Im Fokus des praktischen Teils dieser Arbeit.

dass ein Teil der in der Biomasse gespeicherten Energie durch die Carbonisierung in Wärme umgewandelt wird, während die Gesamtenergie des Systems konstant bleibt. Abhängig von dem Reaktor und der Prozessführung kann sich auf diese Weise die Temperatur im Reaktor erhöhen (s. Anhang 6.2). Es ist daher aus Gründen der Sicherheit, der Reaktorauslegung, der energetischen und stofflichen Prozessoptimierung aber auch für eine Bilanzierung notwendig,

die Thermodynamik des Prozesses möglichst genau beschreiben zu können. Die Beschreibungen erfolgen in der Literatur auf Basis drei unterschiedlicher Ansätze, die in Abbildung 2.13 nach verwendeten Methoden und Geräten differenziert dargestellt sind:

1. **Messungen:** Zur Bestimmung der HTC-Reaktionswärme sind experimentelle Messungen möglich. Veröffentlichte Daten weisen darauf hin, dass Messungen bislang ausschließlich von zwei Arbeitsgruppen durchgeführt wurden. Bevorzugt sind diese mittels dynamischer Leistungsdifferenzkalorimetrie (engl.: Power Compensating Differential Scanning Calorimeter) im isothermen Messmodus [25, 26, 47, 104] erfolgt. Untersuchungen an einem Reaktionskalorimeter wurden jeweils ohne nähere Details benannt [34, 105–107] und sind daher unter 'Sonstige' zusammengefasst.
2. **theoretische Abschätzungen:** Neben direkten Messungen sind Abschätzungen über rechnerische Ansätze möglich. Diese können in Berechnungen über Standardbildungsenthalpien (Satz von Hess) [108] sowie Massen und Energiebilanzen [3, 24, 109–111] differenziert werden. Ein direkter Vergleich von gemessenen Reaktionswärmen und theoretischen Abschätzungen ist bislang nicht bekannt.
3. **Vergleiche:** Als Alternative zu Messungen und theoretischen Abschätzungen können Vergleiche hinzugezogen werden. Diese beruhen darauf, dass auf berechnete oder experimentell bestimmte Reaktionswärmen von ähnlichen Prozessen zurückgegriffen wird. Dazu gehört z. B. die Thermodynamik der Pyrolyse [46], der Torrifizierung (mit $T > 270^\circ\text{C}$) [112] oder der Torfveredelung [9, 10]. (Auf diese Vergleiche wird im Kontext dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.)

Insgesamt zeigt die Übersicht (Abbildung 2.13) sehr unterschiedliche Vorgehensweisen für die Bestimmung der Reaktionswärme, deren theoretische Grundlage jeweils die thermodynamischen Hauptsätze (s. Kapitel 6.3) bilden. Für das Vorhaben dieser Arbeit werden im Folgenden zunächst experimentelle Ergebnisse, anschließend Ergebnisse der theoretischen Abschätzungen der Reaktionswärme vorgestellt.

2.4.1 Experimentelle Bestimmung der Reaktionswärme

Gemäß der Abbildung 2.13 sind zwei unterschiedliche experimentelle Methoden zur Bestimmung der Reaktionswärme bekannt. Aufgrund fehlender Informationen zu den Untersuchungen mittels Reaktionskalorimeter [34, 105–107] wird ausschließlich auf die Bestimmung mittels Dynamischer Differenzkalorimeter (DDK; engl.: differential scanning calorimeter DSC) und die beiden unterschiedlichen Gerätetypen eingegangen. Nach einer Darstellung des Messprinzips beider DSC-Typen werden bekannte Ergebnisse zusammengetragen.

Messprinzip des DSC

Als Messprinzip liegt dem DSC ein Temperaturvergleich zwischen einer Probesubstanz (S) und einer (inerten, aber probenähnlichen) Referenzsubstanz (R) zugrunde, während ein streng definiertes Temperaturprogramm auf beide Substanzen einwirkt. Im Unterschied zu einer Differentialthermoanalyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Zellen nicht direkt für die Auswertung verwendet, sondern in einen Wärmestrom Φ umgerechnet. Φ ist als pro Zeit aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge Q definiert.

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} \quad (2.39)$$

Abhängig davon, auf welche Weise Φ ermittelt wird, kann die dynamische **Leistungsdifferenzkalorimetrie** (engl.: Power Compensating DSC) von der dynamischen **Wärmestromdifferenzkalorimetrie** (engl.: Heat Flux DSC) unterschieden werden [113]:

- Bei dem dynamischen **Leistungs-DSC** wird die Wärmestromdifferenz zwischen Probe- und Referenzzelle erhalten, indem elektrische Energie zum Ausgleich der Temperaturdifferenz aufgebracht wird. Die für den Temperatúrausgleich benötigte Energie wird intern in den Wärmestrom umgerechnet. Charakteristisch für das Messsystem ist, dass dieses zwei identische Heizungen besitzt, welche jeweils die Referenz- und Probezelle beheizen können. Abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen Referenz- und Probezelle kann die Heizung mit Heizraten von bis zu 500 K min^{-1} die Temperaturdifferenz ausgleichen. Auch eine Kühlung von bis zu 200 K min^{-1} ist häufig mit Hilfe von Flüssigstickstoff möglich

[113]. Das Probenvolumen der meisten dynamischen Leistungsdifferenzkalorimetern liegt weit unter 1 ml (z. B. 10–25 μl [104, 114]).

- Das dynamische **Wärmestrom-DSC** gehört zu den Wärmeaustausch-Kalorimetern, bei denen der zu messende Wärmestrom über Wärmetauscher und deren bekannte Wärmedurchlasswiderstände bestimmt wird. Das primäre Messsignal ist die Temperaturdifferenz, die über den Faktor k dem Wärmestrom Φ proportional ist.

$$\Phi = -k \cdot \Delta T \quad (2.40)$$

Abhängig von der Bauform des Kalorimeters kann zwischen einer Platten-DSC (engl.: disk-type), Drehkreuz-DSC (engl.: turret-type) oder Zylinder-DSC (engl.: cylinder-type) unterschieden werden. Im Bezug auf Untersuchungen der HTC bietet sich die zylindrische Bauform an, da diese ein verhältnismäßig großes Probenvolumen von bis zu 10 ml besitzt, sodass auch heterogene Biomassesuspensionen eingesetzt werden können. Auch besteht die Möglichkeit, dass die entstandene Kohle anschließend analysiert wird. Dies ist in der Regel bei Versuchsdurchführungen an dynamischen Leistungsdifferenzkalorimetern nicht der Fall [115].

Das im Gegensatz zu Leistungs-DSC größere Probenvolumen bewirkt jedoch eine erhöhte Trägheit des Messsystems, sodass das Erreichen eines thermischen Gleichgewichtes bis zu 40 Minuten dauern kann und zu verwendende Aufheizraten deutlich niedriger ($< 30 \text{ K min}^{-1}$) sind [113].

Unabhängig von dem verwendeten Gerät können durch den aufgezeichneten Wärmestrom Rückschlüsse auf das System von Probe- und Referenzzelle gezogen werden: Besitzt der Wärmestrom einen konstanten Wert, so befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht ($\Delta T = 0$ von Probe- und Referenzzelle). Treten dagegen in der Probesubstanz thermische Effekte z. B. in Folge einer chemischen Reaktion auf, so stellt sich eine Signaldifferenz ein. In der zeitlichen oder temperaturabhängigen Darstellung ergeben sich auf diese Weise charakteristische Peaks, die weiter ausgewertet werden können, indem z. B. Peakbreite, -höhe oder -anfänge unterschiedlicher Messungen miteinander verglichen werden.

Für die HTC ist die während der Reaktion gebildete Wärmemenge Q von besonderem Interesse. Diese wird gemäß ISO 11357-1:2010 als Wärmeänderung des Systems ΔQ durch Integration von Φ in einem definierten Zeitintervall (t_1 bis t_2) bestimmt.

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt \quad (2.41)$$

Wird Wärme durch die Probe aufgenommen, handelt es sich per Definition um einen endothermen Vorgang, bei dem ΔQ einen positiven Wert annimmt. Wird dagegen Wärme freigesetzt, handelt es sich um einen exothermen Vorgang. In diesem Fall nimmt ΔQ einen negativen Wert an (ISO 11357-1:2010). Für einen Vergleich der bestimmten Wärmeänderungen erfolgt jeweils eine Normierung auf die eingesetzte Masse. Für die HTC ist dies entweder die eingesetzte trockene (TS) oder die trockene und aschefreie (daf) Masse des Eduktes. Gemäß der Gleichung 6.8 entspricht ΔQ für isochore Zustandsänderungen (z. B. wenn Druckkapseln geschlossen sind) der Reaktionswärme ΔU_R . Für eine Umrechnung in die Reaktionsenthalpie ΔH_R muss Gleichung 6.31 berücksichtigt werden.

Mittels DSC bestimmte Reaktionswärmen

Die in der Literatur beschriebenen Messungen zur Bestimmung der Reaktionswärme der HTC erfolgten an der TU Berlin nach einer einheitlichen Versuchsdurchführung [25, 26, 47, 104].⁴ Eine Fehlerabschätzung der verwendeten Methode wurde von [104] veröffentlicht. Vor diesem Hintergrund wurden unterschiedliche HTC-Ausgangsbiomassen unter Variation der Temperatur und des pH-Wertes carbonisiert (vgl. Tabelle 2.7).

Die Ergebnisse zeigen, dass bei isothermer Reaktionsführung vorwiegend in den ersten 4 h Reaktionswärme gebildet wird. Es wurde postuliert, dass die Größenordnung der Reaktionswärme von der Biomassezusammensetzung (Ligningehalt) abhängt und die Stärke der Exothermie unabhängig von der Tem-

⁴An einer Leistungsdifferenz-DSC (PerkinElmer DSC-7) wurden in Druckkapseln mit einem Gesamtvolumen von 30 μ l ca. 4 mg Ausgangsbiomasse und ca. 20 mg deionisiertes Wasser (TS-Gehalt der Suspension ca. 20 Gew.-%) carbonisiert (Probeseite), während die Druckkapseln der Referenzseite mit derselben Masse Wasser gefüllt waren. Die jeweilige Zieltemperatur wurde für 10 h isotherm gehalten und anschließend mittels Flüssigstickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Kalibrierung (mit Indium und Zinn) sowie die gesamte Durchführung erfolgte nach ISO 11357-1:1997 und ISO 11357-5:1999.

2.4. Thermodynamik der HTC

Tabelle 2.7: Zusammenfassung von gemessenen HTC-Reaktionswärmern aus der Literatur, die mittels Leistungs-DSC ermittelt und in den genannten Quellen als ΔH_R angegeben wurden. Dargestellt sind neben den isothermen Temperaturen T, dem pH-Wert und dem TS-Gehalt der Biomassensuspension, die Standardabweichungen σ und die Peakbreiten PB .

Biomasse	T	pH	TS-Gehalt	ΔH_R	σ	PB	Quelle
–	°C	–	Gew.-%	$\text{MJ kg}_{\text{daf}}^{-1}$	$\text{MJ kg}_{\text{daf}}^{-1}$	min	–
Glucose	240	7	20	-1,06	0,16	190	[25]
Cellulose	240	7	20	-1,07	0,11	210	[25]
Holz ^c	240	7	20	-0,76	0,27	210	[25]
Cellulose	260	7	20	-1,08	0,08	210	[25]
Cellulose	240	3 ^a	20	-0,86	0,02	200	[25]
Glucose	240	–	–	-1,07	0,14	–	[104]
Holz ^c	220	–	–	-0,50 ^b	0,15 ^b	240	[26]

^a Mit Essigsäure den pH-Wert gesenkt. ^b Es ist der Mittelwert angegeben, der gesamte Messbereich enthält Werte von -0,2 bis -0,8 $\text{MJ kg}_{\text{TS}}^{-1}$. ^c Zitterpappel: *Populus tremula*.

peratur im Bereich um $-1 \text{ MJ kg}_{\text{daf}}^{-1}$ liegt [25, 26, 47, 104].

Da gemäß der Beschreibungen in [25] eine Messung im Temperaturscan-Modus keine auswertbaren Ergebnisse geliefert hat, liegen bislang keine Informationen für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeentwicklung vor. Auch konnten die Kohlen nach den DSC-Messungen aufgrund der kleinen Probenmengen nicht analysiert werden, sodass die Wärmeentwicklung nicht mit den molekularen Veränderungen in den Feststoffen in Verbindung gebracht werden konnte.

2.4.2 Theoretische Abschätzung der Reaktionswärme

Es sind gemäß Abbildung 2.13 zwei unterschiedliche Ansätze bekannt, um die Reaktionswärme ohne eine direkte Messung abzuschätzen. Grundlage hierfür sind die in Kapitel 6.3 dargestellten Zusammenhänge. Wesentlicher Unterschied zwischen den verwendeten Ansätzen ist die jeweilige Datengrundlage: Während für eine Berechnung über die **Standardbildungsenthalpie** (Satz von Hess) umfangreiche qualitative und quantitative Analysen erforderlich sind, um das Edukt- und Produktspektrum entsprechend der Gleichung 6.23 möglichst vollständig zu erfassen [108], erfolgt alternativ eine Abschätzung über vergleichsweise grobe **Massen- und Energiebilanzen** [2, 24, 52, 109].

Abschätzung über die Standardbildungsenthalpie

Dieser Ansatz wurde von [108] durchgeführt und basiert auf umfangreiche Analysen, einer stofflichen Bilanzierung und der Verwendung bekannter Standard-

bildungsenthalpien der analysierten Komponenten. Die experimentelle Basis bildete die nasse Torrifizierung (engl.: wet torrefaction).⁵ Quantitative Analysen der Produkte und Edukte ermöglichten eine Massenbilanz mit den Annahmen, dass a) ausschließlich CO₂ als Gas gebildet wird, b) ausschließlich Zucker in Form von Glucose und bei Temperaturen > 200 °C ausschließlich als 5-Hydroxy-Methyl-Furfural (5-HMF) vorliegt, c) alle organischen Säuren als Essigsäure vorliegen. Des Weiteren wurde die Standardbildungsenthalpie der Kohle über Elementaranalysen und die Verbrennungsenthalpie berechnet. Die Reaktionswärme wurde daraufhin gemäß Gleichung 6.23 bestimmt. Die resultierenden Reaktionswärmen sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst und zeigen eine leicht endotherme Reaktion. Aufgrund des Fehlerbereiches liegt die Reaktionswärme insgesamt nahe Null [108].

Als Grund für die fehlende Exothermie wurde von [13] angeführt, dass die Entstehung von Wasser in dem Ansatz von [108] vollständig vernachlässigt wurde. Eine Berücksichtigung von Wasser würde demnach die Massen- und Energiebilanzen verschieben, sodass mit einer deutlich exothermen Reaktion zu rechnen wäre [13].

Abschätzung über Massen- und Energiebilanzen

Für Edukte und Produkte der HTC sind in der Regel keine Bildungswärmen bekannt. Eine direkte Berechnung gemäß Gleichung 6.23 ist daher nicht möglich. Um dennoch die Reaktionswärme abschätzen zu können, wurde Gleichung 6.23 dahingehend vereinfacht, dass statt Standardbildungsenthalpien die Verbrennungswärmen mit den entsprechenden Massen verwendet wurden. Verbrennungswärmen bieten den Vorteil, dass diese experimentell als Brennwert (HHV) von Edukten und Produkten – oder aber über eine Approximation gemäß Gleichung 3.6 – bestimmbar sind. Die Herleitung und Anwendbarkeit dieses Ansatzes (vgl. Gleichung 2.42) wurde ausführlich in [47] diskutiert.

$$\Delta H_R = \frac{m_{\text{Produkte}}}{m_{\text{Biomasse}}} \cdot \text{HHV}_{\text{Produkte}} - \text{HHV}_{\text{Biomasse}} \quad (2.42)$$

⁵In einem 100 ml Reaktor wurde Weihrauchkiefer (loblolly pine) in einem Verhältnis von 1:5 mit Wasser bei konstanter Durchmischung unter Stickstoff für 5 Minuten bei Temperaturen um 230 °C umgesetzt. Die Biomasse bestand aus 11,9 Gew.-% Hemicellulose, 54,0 Gew.-% Cellulose, 25,0 Gew.-% Lignin, 8,7 Gew.-% extrahierbaren Komponenten und 0,4 Gew.-% Asche. Nach jeweils 5 Minuten Haltezeit bei 200 °C, 230 °C und 260 °C wurde das Reaktionsgemisch schnell abgekühlt und quantitativ analysiert.

2.4. Thermodynamik der HTC

Tabelle 2.8: Zusammenfassung abgeschätzter Reaktionswärmen, die als ΔH_R angegeben wurden, differenziert nach Art der Berechnung: I) auf Basis der Standardbildungsenthalpien analysierter Komponenten; II) auf Basis einfacher Massen- und Energiebilanzen ohne Berücksichtigung der gelösten Komponenten; III) um gelöste Komponenten erweiterte Massen- und Energiebilanzen. Darüber hinaus sind als Reaktionsparameter angegeben: Temperatur T, Reaktionszeit t und der Trockensubstanzgehalt TS.

Biomasse	T	t	TS	ΔH_R	Methode	Referenz
–	°C	h	Gew.-%	MJ kg _{TS} ⁻¹	–	–
Holz ^d	200	0,08	20	$0,56 \pm 0,72$	I)	[108]
Holz ^d	230	0,08	20	$0,53 \pm 0,75$	I)	[108]
Holz ^d	260	0,08	20	$0,23 \pm 0,92$	I)	[108]
Cellulose	310	64	-	-1,8	II)	[2]
Glucose	-	-	-	-5,8	II)	[24]
Cellulose	250	20	20	-1,6	II)	[52]
Papier ^a	250	20	20	-0,68	III)	[109]
Essensrest ^a	250	20	20	-1,19	III)	[109]
Abfall ^a	250	20	20	-2,62	III)	[109]
Gärrest ^b	250	20	20	-0,75	III)	[109]

^a Jeweils Modellsubstrate, die aus unterschiedlichen Einzelkomponenten erstellt wurden [109]. ^b Gärrest aus einer anaeroben Vergärung. ^c Verwendet wurde Weihrauchkiefer (loblolly pine).

Abhängig davon, ob auf der Produktseite der Gleichung 2.42 gasförmige und im Prozesswasser gelöste Komponenten berücksichtigt wurden, konnten die in Tabelle 2.8 zusammengefassten Reaktionswärmen ermittelt werden. Die Werte variieren von -5,8 bis -0,75 MJ kg⁻¹.

Darüber hinaus wurde als Obergrenze der Exothermie von [25] ein Wert von -2,4 MJ kg⁻¹ für besonders harte Reaktionsbedingungen (T: 310–340 °C und t > 64 h) ermittelt, indem von einer maximal möglichen Reaktion zu Kohle, CO₂ und H₂O ausgegangen wurde.

3. *Material und Methoden*

In einem experimentellen Teil sollte die hydrothermale Carbonisierung von Landschaftspflegematerial charakterisiert, die Dehydratisierung in einem kinetischen Modell beschrieben, sowie die Reaktionswärme bestimmt werden.

Vor dem Hintergrund der Komplexität des Reaktionsnetzwerkes (vgl. Kapitel 2.2.5) war es für die Arbeiten besonders wichtig, die jeweiligen Beschaffenheiten von Edukten und Produkten analytisch zu erfassen und auf diese Weise den Reaktionsfortschritt beschreiben zu können. Daher wurden umfangreiche Analysen entwickelt und auf die experimentelle Durchführung angepasst. Für die kinetischen Untersuchungen wurden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Prozessparametern in einem Laborreaktor durchgeführt. Um thermodynamische Messungen durchzuführen, wurde zunächst an einem Wärmestrom-DSC eine Messprozedur entwickelt und validiert, welche die Durchführung und Auswertung der Messdaten standardisiert und gleichzeitig eine Analytik der Produkte ermöglicht.

Im Folgenden wird zunächst auf die analytischen Methoden zur Charakterisierung der Edukte und Produkte sowie auf die verwendeten Biomassen eingegangen. In den folgenden drei Unterkapiteln werden die verwendeten Methoden der kinetischen und thermodynamischen Untersuchungen dargestellt.

3.1 Analytische Methoden

HTC-Ausgangsmaterialien und die daraus erhaltenen Produkte (fest, flüssig, gasförmig) wurden im Rahmen dieser Arbeit mit unterschiedlichen Methoden analysiert. Auf diese Weise soll eine stoffliche und energetische Bilanzierung der durchgeführten Versuche ermöglicht werden, während gleichzeitig Rückschlüs-

se auf den Reaktionsfortschritt gezogen werden können. Sofern nicht explizit darauf hingewiesen wurde, sind die jeweiligen Analysen analog für jedes Edukt bzw. Produkt erfolgt. Unterschieden wurde zwischen Analysen an Feststoffen, Flüssigphasen und Gasphasen.

Die Auswahl der durchgeführten Analysen erfolgte für die Feststoffe in Anlehnung an [35]. Da die Flüssigphasen der HTC ebenso wie Abwässer in der Papierindustrie stark mit organischem Material angereichert sind, wurden die Analysen in Anlehnung an die beschriebenen Methoden aus [116] modifiziert. Die Auswahl der Methoden zur Untersuchung der Gasphase ist nach dem Vorbild von Verfahren aus dem Biogas-Sektor erfolgt.

3.1.1 Untersuchungen an Feststoffen

Die folgenden Analysen wurden jeweils an allen festen Edukten und Produkten durchgeführt. Um die Homogenität und Lagerfähigkeit der Proben zu gewährleisten, wurden die Proben zunächst auf den TS-Gehalt untersucht und vollständig getrocknet. Diese trockenen und somit lagerfähigen Proben wurden vor weiteren Analysen mittels Analysenmühle (IKA A 11 basic) homogenisiert und in Braunglasflaschen gelagert.

Zu den weiteren Analysen zählte eine Bestimmung des organischen Trockensubstanzgehaltes (oTS-Gehalt), der elementaren Zusammensetzung und des Brennwertes. Bis auf die zuletzt genannte Analyse erfolgten alle Untersuchungen in Doppelbestimmungen, von denen jeweils der Mittelwert (s. Gleichung 6.1) für die weiteren Rechnungen und Auswertungen verwendet wurde. Zusätzlich erfolgte beim Deutschen Institut für Lebensmitteltechnik e. V. die quantitative Bestimmung der Anteile von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in dem Landschaftspflegematerial.

TS-Analysen: Der Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt) der Feststoffe wurde nach DIN EN 14774-3 ermittelt und in Gewichtsprozent angegeben. Dazu wurden die feuchten Proben bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der bestimmte Gewichtsverlust entsprach dem Wassergehalt der nassen Ausgangsprobe. Wird im Folgenden eine Angabe auf den trockenen Feststoff bezogen, so erhält die Angabe den Index-TS.

Unter Verwendung der TS-Analysen wurde die **TS-Ausbeute** ω_{yield} der HTC-

Versuche über die jeweiligen trockenen Massen des Produkts $m_{\text{TS-Produkt}}$ und der eingesetzten Biomasse $m_{\text{TS-Bio}}$ bestimmt und in Gewichtsprozent angegeben:

$$\omega_{\text{yield}}/\text{Gew.}\% = \frac{(m_{\text{TS-Produkt}}/\text{g})}{(m_{\text{TS-Bio}}/\text{g})} \cdot 100 \quad (3.1)$$

oTS-Analysen: Gemäß der DIN 14775-2004-11 wurde die organische Trockensubstanz (oTS) durch Glühen bei 550 °C bestimmt, indem von einer definierten TS-Masse (2 g) alle organischen Komponenten oxidiert und als gasförmige Produkte aus dem Feststoff entfernt wurden. Nach dem Glühen stellt der Anteil der entfernten organischen Komponenten den sogenannten Glühverlust dar, während der Glührückstand dem zurückbleibenden Ascheanteil entspricht. Die Angabe beider Werte erfolgt in Gewichtsprozent.

Da sich Carbonate (z.B. CaCO_3) erst bei Temperaturen > 825 °C zersetzen [117], konnte die Asche nach dem Glühen bei 550 °C noch Kohlenstoff enthalten. Eine Elementaranalyse der Asche des eingesetzten LPM hat jedoch gezeigt, dass diese weniger als 1 Gew.-% Kohlenstoff enthält. Aus diesem Grund wurde der in der Asche enthaltene Kohlenstoff für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt. Als anorganische Hauptkomponenten der Asche konnten MgO , CaO , Na_2O und K_2O identifiziert werden.⁶

Eine Durchführung von oTS-Analysen war für die Produkte der thermodynamischen Messungen aufgrund der geringen Probenmenge (ca. 0,25 g) nicht möglich. Unter der Annahme, dass die Aschemenge in dem geschlossenen System der DSC-Messzelle unverändert blieb, wurde zunächst über den Aschegehalt der Biomasse $\omega_{\text{Asche,Bio}}$ und der eingesetzten Biomasse $m_{\text{TS-Bio}}$ die in der Probe vorhandene Masse an Asche m_{Asche} berechnet.

$$(m_{\text{Asche}}/\text{g}) = \frac{\omega_{\text{Asche,Bio}}}{100} \cdot (m_{\text{TS-Bio}}/\text{g}) \quad (3.2)$$

Unter der zweiten Annahme, dass m_{Asche} durch die Reaktion konstant blieb, ergab sich der Ascheanteil in der Kohle $\omega_{\text{Asche,Kohle}}$ über die Masse des trockenen Produktes $m_{\text{TS-Kohle}}$.

⁶Ergänzende Analytik durch das Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) in Oldenburg mittels Röntgenfluoreszenzanalyse.

$$\omega_{\text{Asche,Kohle}} = \frac{(m_{\text{Asche}}/\text{g})}{(m_{\text{TS-Kohle}}/\text{g})} \quad (3.3)$$

Elementaranalysen: An der Hochschule für angewandte Wissenschaften und Kunst (HAWK) Göttingen wurden mit dem Elementaranalysator Vario EL der Firma Elementar die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff nach einer Verbrennung im Sauerstoffstrom gemessen. Die jeweiligen Verbrennungsprodukte wurden über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantitativ erfasst. Die Elementgehalte für C, H, N wurden jeweils in Gewichtsprozent auf die TS-Einwaage bezogen angegeben [118].

Der Sauerstoffanteil in den Proben wurde unter Vernachlässigung des Schwefelgehaltes (für LPM ca. 0,2 Gew.-%) in Anlehnung an bekannte Vorgehensweisen [30] durch Differenzbildung der jeweiligen prozentualen Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Asche berechnet.

$$\begin{aligned} (\text{O/Gew.-%}) = 100 & - (\text{C/Gew.-%}) \\ & - (\text{H/Gew.-%}) \\ & - (\text{N/Gew.-%}) \\ & - \omega_{\text{Asche,Kohle}} \cdot 100 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Zur Validierung dieser Methode wurden an der HAWK Göttingen 129 Kohleproben aus Batchexperimenten zusätzlich mit einem Erweiterungsmodul des Elementaranalysators auf die Sauerstoffgehalte untersucht. Dazu wurden die Proben bei über 1000 °C in einer reduktiven Atmosphäre umgesetzt. Entstehendes CO wurde über eine Adsorption von den anderen Nebenprodukten getrennt und anschließend im Heliumstrom quantifiziert [118]. Für 129 gemessene Kohleproben wurde jeweils der prozentuale Unterschied (ΔX) zwischen Messwert und Berechnung gemäß Gleichung 3.4 über die folgende allgemeine Gleichung berechnet.

$$\Delta X(\%) = \frac{|X_{\text{Messwert}} - X_{\text{Berechnung}}|}{X_{\text{Messwert}}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Die prozentuale Abweichung liegt für die 129 Versuche im absoluten Mittel bei 3,4 %. Da nicht für jede Probe der Sauerstoffgehalt experimentell bestimmt

werden konnte, erscheint eine Vernachlässigung des Unterschieds als vertretbar.

Brennwertanalysen: Trockener und homogener Feststoff (ca. 1 g) wurde in einer Pelletpresse der Firma IKA mit einem Drehmomentschlüssel mit 100 Nm gepresst und im Verbrennungskalorimeter IKA C200 gemäß der DIN 51900 verbrannt. Der Brennwert wird als der Quotient der frei gewordenen Wärmemenge und der (trockenen) Probemasse angegeben und im Folgenden als HHV (engl.: higher heating value) abgekürzt. Im Unterschied zum Heizwert wird beim Brennwert davon ausgegangen, dass Wasser nach der Verbrennung im flüssigen Zustand vorliegt.

Da für die Messung am Bombenkalorimeter etwa 1 g Feststoff benötigt wird, kann der HHV Produkte der DSC-Messungen nicht experimentell bestimmt werden. Eine Methode zur Abschätzung des Brennwertes von HTC-Kohlen basierte auf den Anteilen des gebundenen Kohlenstoffs (engl.: fixed carbon), den volatilen Komponenten und dem Ascheanteil [119]. Da die benötigten Werte für diese Abschätzung für DSC-Versuche nicht generiert werden konnten, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Stattdessen wurden die Brennwerte gemäß der Gleichung von Channiwalla [120] berechnet, wobei der Schwefelgehalt vernachlässigt wurde.

$$\begin{aligned} (\text{HHV}/\text{MJ kg}^{-1}) = & \quad 0,3491 \cdot (\text{C}/\text{Gew.}\%) & (3.6) \\ & + 1,1783 \cdot (\text{H}/\text{Gew.}\%) \\ & - 0,0151 \cdot (\text{N}/\text{Gew.}\%) \\ & - 0,1034 \cdot (\text{O}/\text{Gew.}\%) \\ & - 0,0211 \cdot (\text{Asche}/\text{Gew.}\%) \end{aligned}$$

Die Gleichung wurde validiert, indem für HTC-Kohlen aus Batchversuchen der gemessene und berechnete Brennwert verglichen wurden. Gemäß Gleichung 3.5 wurde für jeden Versuch ΔX bestimmt. Der prozentuale Unterschied zum gemessenen Brennwert liegt für die 226 Versuche im Mittel bei 2,1 % und kann somit vernachlässigt werden.

Quantifizierung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin: Das verwendete Landschaftspflegematerial wurde am Deutschen Institut für Lebensmitteltechnik (DIL) hinsichtlich des Cellulose-, Hemicellulose- und Ligningehal-

tes analysiert. Die Quantifizierung erfolgte in mehreren Schritten (Extraktion, Säurehydrolyse, Aschebestimmung). Aufgeschlossene Bestandteile der Biomasse wurden photometrisch (lösliches Lignin) bzw. mittels HPLC (z. B. Glucose) quantifiziert. Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Methode befindet sich im Anhang 6.1.4.

3.1.2 Untersuchungen an Flüssigphasen

Es konnten ausschließlich die Flüssigphasen aus den Reaktoren mit einem Probenvolumen > 100 ml analysiert werden. Flüssigphasen aus den thermodynamischen Untersuchungen konnten aufgrund des zu geringen Probenvolumens (< 1 ml) nicht separiert werden. Die Flüssigphasen aus den kinetischen Versuchsreihen wurden durch Vakuumfiltration (Wasserstrahlpumpe und Filternutsche) von den Feststoffen über Filterpapier (Macherey-Nagel MN617, mittleres Rückhaltevermögen $7\text{--}12\text{ }\mu\text{m}$) getrennt. Die unverdünnten Flüssigphasen wurden in Braunglasflaschen gelagert und u. a. auf die folgenden Parameter hin untersucht:

CSB-Gehalt: Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) der Flüssigphasen wurde mittels Hach-Lange Küvettentest LCK 914 ermittelt. Dabei wurde die Flüssigphase entsprechend der Vorschrift mit Chromschwefelsäure umgesetzt. Die eigentliche Messung erfolgte über Absorption am Photometer (Hach-Lange DR 5000) in einem Messbereich von $5\text{--}60\text{ g O}_2\text{ l}^{-1}$.

Organische Säuren: Die organischen Säuren in HTC-Flüssigphasen wurden photometrisch mittels LCK 365 Küvettentest von Hach-Lange bestimmt. In einem Messbereich von $50\text{--}2500\text{ mg l}^{-1}$ wurden organische Säuren verestert und als Äquivalente von Essigsäuremethylester erfasst.

pH-Wert: Mit der pH-Elektrode WTW pH 1970i wurde der pH-Wert bestimmt.

Filtrattrockenrückstand (TR): Analog zu der Bestimmung des TS-Gehaltes der Feststoffe wurde der Gehalt an Trockensubstanz in den Flüssigphasen, der sogenannte Filtrattrockenrückstand, gemäß DIN 38409 bestimmt. Dazu wurden 2 ml der homogenisierten Flüssigphase in Porzellantiegel eingewogen und

bei 105 °C vollständig bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der ausgewogene Rückstand wurde auf das eingesetzte Flüssigkeitsvolumen bezogen und als TR angegeben. Der Filtrattrockenrückstand wurde für die Bestimmung des Filtratglührückstands weiter verwendet.

Filtratglührückstand (TgR): Zur Bestimmung des Filtratglührückstands (vergleichbar zu dem oTS-Gehalt von Feststoffen) wird die eingetrocknete Flüssigphase aus der TR-Bestimmung bei 550 °C verglüht. Über den anorganischen Rückstand nach dem Glühen wird der TgR im Bezug auf die ursprünglich eingesetzte Flüssigkeitsmenge (vor dem Trocknen) berechnet. Die Durchführung erfolgte gemäß DIN 38409. Wie die oTS-Bestimmung von Feststoffen kann der Glührückstand der Flüssigphase neben anorganischen Salzen auch noch Kohlenstoff in Form von Carbonaten enthalten.

Elementaranalyse Trockenrückstand: Zur Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffgehaltes (DOC) der Flüssigphase wird in der Regel ein DOC-Analyzer verwendet (z.B. [55, 78, 121]). Im Rahmen einer Hochtemperaturoxidation an Platin-Katalysatoren wird so der organische Kohlenstoff vollständig zu CO₂ oxidiert und mittels NDIR-Detektor (engl.: non dispersible infrared detector) quantifiziert. Diese Methode ist sehr empfindlich und hat eine Nachweisgrenze von etwa 3 µmol [121]. Im Rahmen von Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass eine Messung von HTC-Flüssigphasen mit dieser Methode bei einer starken Verdünnung (1:2000) möglich ist, da die zu erwartenden Messwerte im Bereich um 10 mg l⁻¹ liegen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Methode aufgrund einer möglichen Partikelbildung das Messinstrument blockieren kann und somit ungeeignet ist [121]. Darüber hinaus kann auf diese Weise ausschließlich der gelöste Kohlenstoff erfasst werden, sodass eine angepasste Methode für eine nahezu vollständige Elementbilanzierung entwickelt wurde.

Dazu wurden 0,2 ml der homogenisierten Flüssigphase in Zinnschiffchen der Firma Elementar eingewogen und bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Im Gegensatz zu einer Trocknung bei 105 °C sollte auf diese Weise der Verlust an leicht flüchtigen Komponenten (wie z. B. kurzkettige Aldehyde) minimiert werden. Die Elementaranalyse der Trockenrückstände (> 3 mg) erfolgte an einem C, H, N-Elementaranalysator vario EL cube mittels Wärmeleitfähig-

keitsdetektor des Institutes für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) in Oldenburg. Die Abweichung zwischen Doppelbestimmungen liegt für Kohlenstoff in mehr als 200 Proben im Mittel unter 14 %. Da die zu erwartenden Konzentrationen für den gelösten Kohlenstoff im Bereich $> 10 \text{ mg l}^{-1}$ liegen [78], wurden Doppelbestimmungen mit einer absoluten Abweichung zwischen den Messwerten $> 1 \text{ mg l}^{-1}$ vollständig wiederholt.

3.1.3 Untersuchungen an Gasphasen

Die Gasphasen der DSC-Messungen konnten aufgrund ihrer geringen Volumen weder qualitativ noch quantitativ erfasst werden. Für diese Versuche konnte ausschließlich über die Massendifferenz zwischen geschlossener und geöffneter Zelle die Masse der entwichenen Gasphase bestimmt werden.

An dem Laborreaktor wurde dagegen eine ausreichende Menge Gas produziert, sodass sowohl das Gasvolumen, als auch die Zusammensetzung untersucht werden konnten.

Bestimmung des Gasvolumens: Das Gasvolumen wurde über eine numerische Methode⁷, die auf dem idealen Gasgesetz $p \cdot V = \textit{konstant}$ basiert, berechnet. Auf das System im Reaktor übertragen, bedeutet dieses für das Gasraum-Volumen V_1 und den absoluten Druck p_1 im Reaktor vor dem Entspannen sowie das Volumen V_2 und den absoluten Druck p_2 nach dem Entspannen, dass $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$ gilt. Der schematische Zusammenhang zwischen dem Gasraum im Reaktor und dem Gasvolumen im entspannten Zustand ist in Abbildung 3.1 dargestellt. In dieser ist der geschlossene Reaktor nach einer HTC-Reaktion auf der linken Seite abgebildet (mit einem Überdruck $p_1 > p_2$). Über einen Schlauch wird das unter Druck befindliche Gas in einen vollständig evakuierten Gasbeutel (auf der rechten Seite) abgelassen, sodass sich das während der HTC gebildete Gas nach dem Entspannen unter Umgebungsdruck p_2 befindet und sich auf den Gasraum im Reaktor und den gefüllten Gasbeutel aufteilt. Um die Menge des während der HTC gebildeten Gases bestimmen

⁷Eine experimentelle Bestimmung mittels Volumenverdrängung kann in der Regel nicht verlustfrei durchgeführt werden, sodass die Genauigkeit einer im Anschluss durchgeführten Gasanalytik abnimmt. Gasvolumenzähler für Gasvolumen um 1 l weisen ungleich höhere Fehlerbereiche auf und sind in der Regel nicht für einen kurzzeitigen Einsatz (Entspannen eines Überdrucks) ausgelegt.

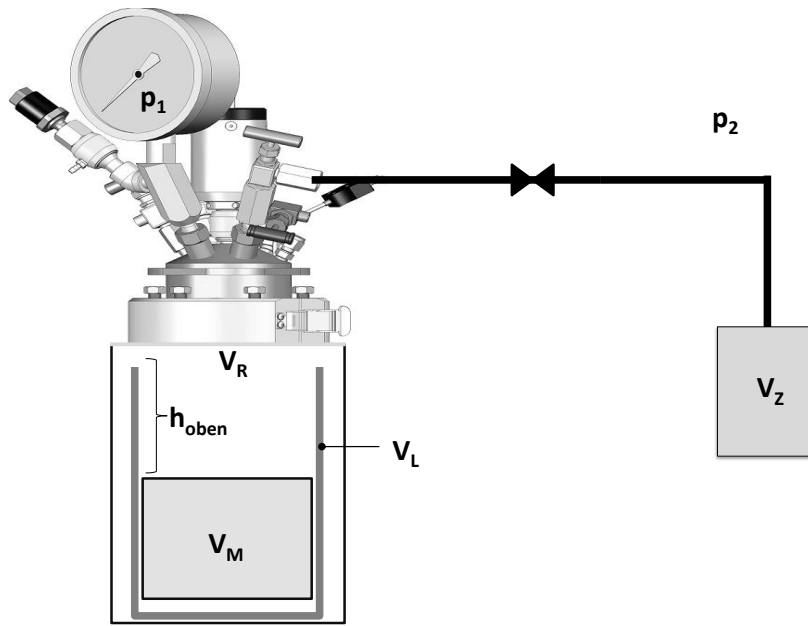


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten Laborreaktors der Firma Parr Instruments. Für die Bestimmung des während der HTC entstandenen Gasvolumens ist der geschlossene 1 l Laborreaktor mit einem Überdruck $p_1 > p_2$ über einen Schlauch mit einem evakuierten Gasbeutel unter Umgebungsdruck p_2 verbunden. In dem gesamten Reaktorvolumen V_R befindet sich ein Liner (s. Kapitel 3.3) mit dem Eigenvolumen V_L und das Reaktionsgemisch mit dem Volumen V_M . Der Füllstand des Liners beträgt vom oberen Rand des Liners h_{oben} . Nach dem Öffnen des Gasventils strömt Gas aus dem Reaktor in den Gasbeutel, sodass dieser im Gleichgewicht das Volumen V_Z annimmt. Abbildung modifiziert aus [122].

zu können, musste die Größe des Gasraumes im Reaktor V_1 für jeden Versuch bestimmt werden. Vereinfacht wurde V_1 aus dem gesamten Reaktorvolumen V_R (exklusive der Einbauten), dem Liner Eigenvolumen V_L und dem Volumen des Reaktionsgemisches V_M bestimmt.

$$V_1 = V_R - V_L - V_M \quad (3.7)$$

Während V_R (1096 ml) und V_L (72 ml) Konstanten waren, wurde V_M für jeden Versuch bestimmt, indem nach dem Öffnen des Reaktors der Füllstand im Liner vom oberen Rand aus gemessen wurde (h_{oben}).⁸ Über das Füllvolumen

⁸Ist es zu einer starken Schaumbildung in Folge einer Ausgasung gekommen, so musste gewartet werden, bis sich die Oberfläche geglättet hatte.

$V_{L-innen}$ (957 ml) und den Innenradius ($r = 48,5$ mm) ergab sich V_M :

$$V_M = V_{L-innen} - \pi \cdot r^2 \cdot h_{oben} \quad (3.8)$$

Entsprechend der Zusammenhänge aus Abbildung 3.1 verteilte sich das Gas nach dem Entspannen auf das (aufgefangene) Volumen V_Z und den Gasraum im Reaktor V_1 . Die gesamte HTC-Gasphase V_2 nach einem Experiment entsprach demnach:

$$V_2 = V_Z + V_1 \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen und Umformen der Gleichungen 3.7 und 3.9 ergab sich aus der idealen Gasgleichung der Form $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$ das Volumen V_Z .

$$V_Z = V_1 \cdot \frac{(p_1 - p_2)}{p_2} = (V_R - V_L - V_M) \cdot \frac{(p_1 - p_2)}{p_2} \quad (3.10)$$

Nach dem Entspannen des Reaktors wurde angenommen, dass sich V_1 und V_2 im Gleichgewicht befinden und damit der gleiche Umgebungsdruck (p_2) vorlag. Da der Reaktor jedoch nicht immer bei exakt der gleichen Temperatur geöffnet wurde und zusätzlich im Labor Temperaturschwankungen auftraten, wurden sowohl V_Z als auch V_1 vor der Berechnung des Gesamtvolumens auf Standardbedingungen normiert:

$$(V_{ZN}/\text{ml}) = (V_Z/\text{ml}) \cdot \frac{(273,15/\text{K}) \cdot (p_2/\text{bar})}{(1,013/\text{bar}) \cdot (T_{\text{Labor}}/\text{K})} \quad (3.11)$$

$$(V_{1N}/\text{ml}) = (V_1/\text{ml}) \cdot \frac{(273,15/\text{K}) \cdot (p_2/\text{bar})}{(1,013/\text{bar}) \cdot (T_{\text{Reaktor}}/\text{K})} \quad (3.12)$$

Das normierte gesamte Volumen V_{2N} setzt sich somit additiv aus V_{ZN} und V_{1N} (analog zu Gleichung 3.9) zusammen und wurde für jeden Versuch bestimmt.

In Experimenten zur Validierung der Methode konnte gezeigt werden, dass der Unterschied zwischen dem rechnerisch und einem praktisch bestimmten Volumen unter 10 % liegt (s. Anhang 6.1.5). Nach der Volumenbestimmung stand die Gasphase ohne Verluste oder Kontaminationen für qualitative Gasanalysen zur Verfügung.

Qualitative Gasanalyse: Mittels Gasanalysengerät Sewerin Multitec 540 wurde die qualitative Zusammensetzung der Gasphase untersucht.⁹ Mittels Infrarotsensor konnten die Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen in einem Bereich von 0,0 bis 100 Vol.-% gemessen werden. Da für die Messung das Gas über eine interne Pumpe in das Gerät gepumpt wurde, war eine Gasanalyse direkt aus dem Überdruck im Reaktor nicht möglich. Daher wurde das Gas zunächst in einen beschichteten Multifunktions-Beutel aus Aluminiumfolie geleitet (s. Abbildung 3.1). Aus dem Multifunktions-Beutel konnte das Analysengerät die benötigte Gasmenge bei Umgebungsdruck entnehmen und auf diese Weise den Gasbeutel wieder vollständig leeren.

Die Messgenauigkeit von CO₂ wurde regelmäßig überprüft und hat in dem vom Hersteller angegebenen Fehlerbereich von ± 5 Vol.-% gelegen.

3.2 Verwendete Biomassen

Im Fokus dieser Arbeit stand die Carbonisierung von Landschaftspflegematerial (LPM), wobei für die thermodynamischen Untersuchungen zusätzlich Referenzbiomassen (sowohl reale Biomassen als auch Modellkomponenten) untersucht wurden. Im Folgenden sollen diese Biomassen, ausgehend von dem LPM, beschrieben und charakterisiert werden.

Landschaftspflegematerial: LPM ist Mahdgut (Heu) aus der Landschaftspflege, welches bekanntlich eine hohe Inhomogenität aufweisen kann [16]. Um trotzdem für die unterschiedlichen Versuchsreihen vergleichbare Ausgangsbiomassen verwenden zu können, wurde die frisch geerntete Biomasse in eine lagerfähige Form aufbereitet und homogenisiert.

Von der 24. bis 26. Kalenderwoche im Jahr 2011 wurde mittels Freischneidegerät im Nordosten des Stadtgebietes von Oldenburg (geographische Koordinaten der Ernte s. Tabelle 6.6) das Landschaftspflegematerial geerntet. Bei der Erntefläche handelte es sich um ein extensiv bewirtschaftetes (ungedüngtes) Grünland. Das Mahdgut bestand zu ca. 70 % aus Binsen, 15 % Süßgräsern, 10-15 % Sauergräsern und < 5 % Kräutern [20].

⁹Für die Durchführung von qualitativen Analysen der HTC-Gasphase war eine Mindestgasmenge erforderlich, welche ab einem Überdruck von ca. 1 bar (bei Raumtemperatur) gegeben war.

3.2. Verwendete Biomassen

Um das frische Material für die gesamte Projektlaufzeit in eine haltbare und homogene Form zu bringen, wurde die Biomasse in Gewächshäusern zunächst luftgetrocknet, von Fremdstoffen gereinigt und auf eine Halmlänge von 10 mm zerkleinert. In weiteren Schritten wurde das Material mittels Schneidmühle (Firma Retsch) bis auf 0,2 mm zerkleinert¹⁰, anschließend gekegelt und geviertelt und in 500 g Portionen unter Luftabschluss dunkel gelagert.

Tabelle 3.1: Beschaffenheit einzelner LPM-Portionen. Nach Homogenisierung und Portionierung des LPM wurde jede Portion vor der Verwendung auf die elementare Zusammensetzung (C, H, N, O), den TS- und oTS-Gehalt, sowie den Brennwert (HHV_m) untersucht. Über die elementare Zusammensetzung wurde gemäß Gleichung 3.6 der Brennwert HHV_{b1} approximiert.

Portion	C ^c Gew.-%	N ^c Gew.-%	H ^c Gew.-%	O ^{a,c} Gew.-%	TS ^d Gew.-%	oTS ^c Gew.-%	HHV_m^c MJ kg ⁻¹	HHV_{b1}^c MJ kg ⁻¹
11-2011-OS01	48,2	1,8	6,5	40,0	95,5	96,4	19,2	20,2
02-2012-OS02	48,0	1,8	6,4	40,3	95,4	96,5	19,2	20,1
04-2012-OS03	48,4	1,8	6,6	39,7	95,9	96,6	19,2	20,5
05-2012-OS04	47,1	1,8	6,7	40,8	94,1	96,5	19,4	20,1
05-2012-OS05	47,2	1,8	6,5	^b	94,0	^b	19,3	^b
06-2012-OS06	46,9	1,8	6,8	41,0	93,3	96,5	^b	20,0
07-2012-OS07	47,4	1,8	6,8	40,5	94,5	96,5	19,2	20,3
09-2012-OS08	47,2	1,8	6,5	^b	94,8	^b	19,0	^b
10-2012-OS09	47,1	1,8	6,7	40,8	93,1	96,4	19,2	20,0
11-2012-OS10	47,8	1,8	6,5	40,4	95,2	96,5	19,5	20,1
12-2012-OS11	47,8	1,8	6,5	40,6	95,4	96,6	^b	20,1
01-2013-OS12	^b	^b	^b	^b	^b	96,8	^b	^b
02-2013-OS13	47,8	1,8	6,4	40,8	95,6	96,8	19,4	19,9
03-2013-OS14	47,7	1,8	6,4	40,6	96,0	96,5	18,5	19,9
04-2013-OS15	47,9	1,8	6,3	40,7	95,0	96,6	18,7	19,8
06-2013-OS16	47,9	1,8	6,3	40,4	96,0	96,4	19,0	19,9
07-2013-OS17	47,6	1,8	6,5	40,6	95,7	96,5	19,1	20,0
08-2013-OS18	47,2	1,8	6,6	40,9	96,2	96,4	18,6	19,9
\bar{X}	47,6	1,8	6,5	40,5	95,0	96,5	19,1	20,0
σ	0,4	0,0	0,2	0,3	1,0	0,1	0,3	0,2

^a Berechnet über Differenzbildung, vgl. Gleichung 3.4. ^b Messung nicht erfolgt. ^c Bezug auf TS-Einwaage.

^d Bezug auf das zerkleinerte Ausgangsmaterial (s. Abbildung 4.2).

Vor einer Verwendung der jeweiligen Portionen wurden diese jeweils auf ihre Zusammensetzung hin untersucht, um eine Vergleichbarkeit der Experimente untereinander zu gewährleisten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Insgesamt konnten die durch die Lagerung bedingten Veränderungen in der Biomasse vernachlässigt werden. Die durchgeführten Analysen zeigten eine sehr gute Reproduzierbarkeit, sodass für weitere Berechnungen die dargestellten Mittelwerte (\bar{X}) verwendet wurden.

¹⁰In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass bei einer Verwendung von Zerkleinerungsstufen $> 0,2$ mm die Herstellung einer homogenen Biomassesuspension nicht gewährleistet ist.

Neben den dargestellten Untersuchungen des LPM in Tabelle 3.1 wurde das LPM auch auf die Biopolymerzusammensetzung (Cellulose-, Hemicellulose- und Ligningehalte) analysiert (vgl. Kapitel 6.1.4). Diese Untersuchung ist in unterschiedlichen Laboren durchgeführt worden, wobei einige Ergebnisse bereits veröffentlicht worden sind [49]. Alle ermittelten Werte sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Zusammensetzungen der verwendeten realen Ausgangsbiomassen. Neben dem Landschaftspflegematerial (LPM), Rotbuchenlaub (EB), Rübenblatt (BL) und Schilf (RE) sind aus der Literatur Werte für die LPM-ähnlichen Biomassen Rohrschwengel (RS) und Miscanthus (MI) aus [16] dargestellt. Werte mit den Indizes a–d wurden von [49] veröffentlicht. Alle Angaben beziehen sich auf die TS-Einwaage.

Parameter	LPM	EB	BL	RE	RS	MI
C / Gew.-%	47,6	49,3	45,4	47,5		
H / Gew.-%	6,5	5,8	6	6,4		
N / Gew.-%	1,8	0,6	4,6	0,4		
O / Gew.-%	40,6	34,3	20	42,6		
Asche / Gew.-%	3,5	10,0 ^a	24,0 ^a	3,1 ^c	11	2
Cel. / Gew.-%	29,3 ^a (32,5 ^e)	14,0 ^a	10,9 ^a	20,3 ^c	25	43
Hemicel. / Gew.-%	20,7 ^a (17,1 ^e)	10,8 ^a	8,0 ^a	18,8 ^c	25	24
Lignin / Gew.-%	35,0 ^b (23,0 ^e)	62,1 ^b	31,3 ^b	56,0 ^b	14	19
Protein / Gew.-%	11,0 ^d	3,1 ^a	25,8 ^a	1,8 ^c	13	3

^a Analysiert durch das Thünen-Institut Hamburg. ^b Dieser Anteil entspricht nicht definierbaren Komponenten und wurde aus der Differenz zu 100 % berechnet. ^c Analysiert durch das Thünen-Institut Braunschweig. ^d Analysiert durch die LUFA NORD-WEST Oldenburg. ^e Analysiert durch das Deutsche Institut für Lebensmitteltechnik.

Reale Referenzbiomassen: Für die thermodynamischen Untersuchungen wurden Referenzbiomassen eingesetzt. Dazu zählte Rotbuchenlaub (EB), Rübenblätter (BL) und Schilf (RE). Die Biomassen wurden nach der Ernte vollständig getrocknet und mittels Schneidmühle (Firma Retsch) und Analysenmühle (IKA A11) homogenisiert. Bis zur weiteren Verwendung erfolgte die Lagerung trocken und dunkel. Die Herkunft der Biomassen ist in Tabelle 6.6, die jeweilige Zusammensetzung der Biomassen in Tabelle 3.2 dargestellt.

Modellbiomassen: Aus dem Chemikalienhandel wurden sogenannte Modellbiomassen verwendet: Cellulose, D-(+)-Glucose, D-(+)-Xylose und Lignin. Detaillierte Informationen zu den Modellkomponenten sind in der Tabelle 6.5 zusammengefasst.

3.3 Experimente zur Kinetik der HTC

Grundvoraussetzung für Versuchsreihen zur Charakterisierung des Prozesses der HTC ist ein Laborreaktor, welcher einen Arbeitsbereich im Temperatur- und Druckbereich der HTC besitzt. Um kinetische Parameter bestimmen zu können, ist eine möglichst exakt kontrollierbare Temperatursteuering, eine aktive Kühlung, eine Durchmischung des Reaktionsgemisches sowie eine Datenaufzeichnung von Druck und Temperatur erforderlich. Diese Voraussetzungen erfüllt ein Labordruckreaktor der Firma Parr Instrument. Um die HTC-Versuche bilanzierbar zu gestalten, wurde dieser Reaktor modifiziert und die Versuchsdurchführung standardisiert.

Im Folgenden soll zunächst der Aufbau des Laborreaktors und die standardisierte Versuchsdurchführung beschrieben werden. Abschließend werden die durchgeführten Versuche dargestellt, welche für die Charakterisierung der HTC von LPM und für die kinetischen Auswertungen genutzt wurden.

3.3.1 Der Labordruckreaktor

Verwendet wurde ein 11 Labordruckreaktor der Firma Parr Instrument (Serie 4520). Die wesentlichen Betriebsparameter und Einstellungen der Reaktorsteuerung sind im Anhang in Kapitel 6.1.1 zusammengefasst, während Abbildung 3.2 den geöffneten Reaktor mit Einbauten zeigt. Der etwa 1000 ml fassende Reaktorzylinder (G) ist das zentrale Bauteil des Reaktors. In diesen Edelstahl-Zylinder (Werkstoff: 1.4401) wurde ein Reaktionsgefäß (Liner) eingesetzt. Der Liner besteht aus einem vergleichbaren Edelstahl (Werkstoff: 1.4301) und kann passgenau in den Reaktorzylinder eingesetzt werden. Auf diese Weise ist die Massenbestimmung sowohl der Edukt- als auch der Produktsuspension auf der Laborwaage (Mettler Toledo PB 3002; DeltaRange max. 3100 g/0,1 g und 600 g/0,01 g) gewährleistet. Gleichzeitig werden die Versuchsvorbereitung und -nachbereitung (Reinigung des Reaktionsbehälters) von dem eigentlichen Betrieb des Reaktors entkoppelt (vergleichbar mit der Verwendung von Glaseinsätzen an dem DSC im Kapitel 3.4). Über einen Lift (C) wird der Zylinder mit eingesetztem Liner zum Reaktorkopf (D) angehoben und dort mittels Klemmschellen (H) befestigt. Der Reaktorkopf und der Zylinder bilden somit im Inneren den Reaktionsraum, welcher bis zu einem maximalen Betriebsdruck

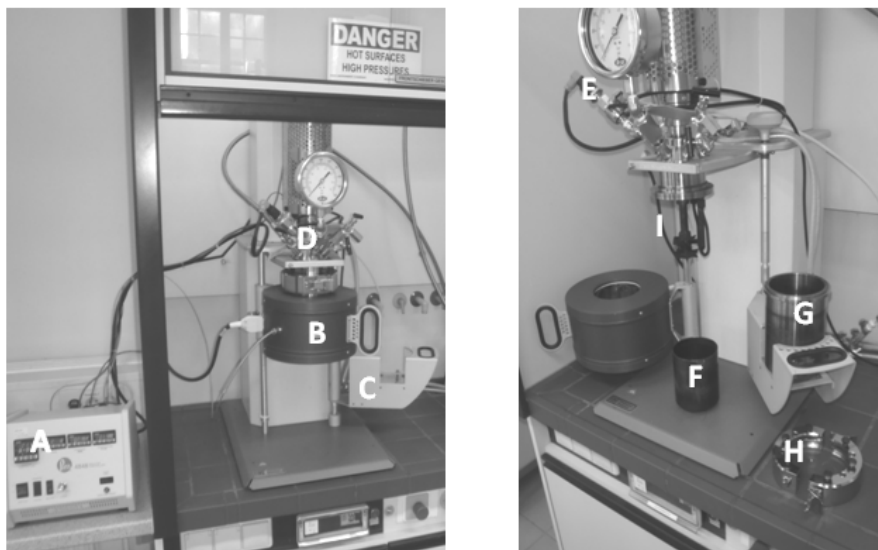


Abbildung 3.2: Labordruckreaktor der Firma Parr Instruments mit den Bestandteilen: A) Controller 4520; B) Verstellbare Heizung mit separatem Thermoelement; C) Beweglicher Lift zum Anheben und Absenken des Reaktorzyinders; D) Reaktorkopf mit diversen Anschlüssen (Wasserkühlung, Thermoelement, Gasauslassventile, analoges Manometer) und dem Antrieb für den Rührer; E) Digitaler Drucksensor; F) Liner (Reaktionsgefäß), welcher in den Reaktorzyinder eingesetzt wird; G) Reaktorzyinder; H) Schellen zum Schließen des Reaktors; I) Reaktoreinbauten (Rührer, Kühlschlange, Thermoelement).

von 60 bar ausgelegt ist. Über einen weiteren Lift kann die Heizung (B) hochgefahren werden, sodass der Reaktorzyinder vollständig von dieser umgeben ist. Vom Reaktorkopf ragen ein Thermoelement, ein Impellerrührer und eine auf ein Element gekürzte Kühlschlange (engl.: single-loop) in das Reaktionsgemisch. Mit diesen Spezifikationen ist es möglich, das Reaktionsgemisch zu durchmischen, die Temperatur zu erfassen und je nach Bedarf über ein Magnetventil die Kühlung zu aktivieren. Neben den genannten Messinstrumenten befindet sich im Reaktorkopf ein analoges und digitales Manometer (E) und zwei Anschlüsse für eine Gasentnahme. Über die zentrale Mess- und Regeleinheit des Reaktors (A), welche an einen Computer angeschlossen ist, können die Reaktionstemperatur und -zeiten programmiert werden. Gleichzeitig können die momentanen Betriebsparameter des Reaktors (Innentemperatur des Reaktors, Temperatur des Heizmantels, Druck, Zeit und Rührergeschwindigkeit) durch die von der Firma Parr vertriebene Software 'Communication Utility' (ParrCom) aufgezeichnet werden.

3.3.2 Durchführung von HTC-Versuchen

An dem beschriebenen Laborreaktor wurden HTC-Versuche jeweils nach einem standardisierten Verfahren durchgeführt, dessen Ausgangspunkt ein gereinigter Reaktor mit Liner war. Als Biomasse wurde Landschaftspflegematerial (vgl. Kapitel 3.2) verwendet. Vor und nach jedem Arbeitsschritt wurden die Massen der verwendeten Gefäße aufgenommen. Die Durchführung erfolgte nach folgendem Muster:

1. Der Liner wurde mit der zu carbonisierenden Menge Biomasse (60 g) befüllt und mit einer definierten Menge deionisiertem Wasser (400 g) überschichtet. Der TS-Gehalt der Biomassesuspension lag dadurch bei etwa 12,4 Gew.-%.
2. Die Biomassesuspension wurde mittels Spatel homogenisiert. Anschließend wurden der pH-Wert der Suspension und der Füllstand des Liners (s. Gasanalytik) bestimmt.
3. Nach erfolgter Vorbereitung wurde der Liner in den Reaktorzylinder eingesetzt und der Reaktor sorgfältig verschlossen. Zusätzlich zum Anlegen der Heizung wurden alle Gasauslassventile verschlossen, die Kühlkreisläufe geöffnet und der Rührer auf eine Drehzahl von $(155 \pm 5) \text{ min}^{-1}$ reguliert.¹¹
4. Die Aufheizraten, Haltezeiten der Reaktionstemperatur und Abkühlphasen wurden abhängig von der jeweiligen Versuchsreihe über die Steuerungssoftware an einem PC programmiert und auf den Controller (Einstellungen s. Kapitel 6.1.1) übertragen. Dieser steuerte über eine PID-Regelung das Temperaturprofil, während die Messdaten über den PC aufgezeichnet wurden. Grundsätzlich bestand bei der Programmierung der Temperaturprofile die Möglichkeit, die Aufheizzeit oder die Aufheizrate konstant zu halten. Der Unterschied zwischen beiden Möglichkeiten soll an einem Rechenbeispiel verdeutlicht werden:

Bei einer fest definierten Aufheizzeit von 90 min beträgt die Aufheizrate von 20 °C auf eine Reaktionstemperatur von 180 °C bzw. 240 °C 1,8 K min⁻¹ bzw. 2,4 K min⁻¹. Vor dem Hintergrund, dass ein gut durchmisches Reaktionsgemisch vorliegt, ist davon auszugehen, dass die je-

¹¹Vorversuche zeigten in 1 l PE-Bechergläsern bei unterschiedlichen TS-Gehalten der Biomassesuspension bei einer Drehzahl von ca. 155 min⁻¹ eine optimale Durchmischung.

weilige Reaktionstemperatur gleichmäßig und reproduzierbar für die um $0,6 \text{ K min}^{-1}$ variierenden Heizraten erreicht wird.

Anders verhält es sich bei einer konstanten Heizrate. In diesem Fall variiert die Aufheizzeit beträchtlich, sodass bei einer definierten Heizrate von 2 K min^{-1} eine Reaktionstemperatur von 180°C bereits nach 80 min erreicht wird, während bei einer Reaktionstemperatur von 240°C die Aufheizzeit 110 min beträgt. Für die Untersuchung der Kinetik sind Unterschiede von 30 min in der Aufheizphase nicht hinnehmbar, da insbesondere in den ersten Minuten zum Teil entscheidende Reaktionen (z.B. Hydrolyse) zu erwarten sind [25, 85].

Aus diesem Grund wurde für alle durchgeführten Versuche die Aufheizzeit auf 90 min festgelegt, sodass die Heizraten im durchgeführten HTC-Bereich zwischen $1,8 \text{ K min}^{-1}$ und $2,4 \text{ K min}^{-1}$ variierten.

5. Nach erfolgter Versuchsdurchführung und einem Abkühlen auf $< 30^\circ\text{C}$ (programmierte Wasserkühlung) wurde der Versuch beendet. Neben der Speicherung der Messdatenaufzeichnung wurden jeweils Temperatur, Referenztemperatur über ein zusätzliches Thermoelement, Restdruck, Luftdruck und Raumtemperatur erfasst. Der zeitliche Verlauf der Reaktionstemperatur, Heizungstemperatur, Druckverlauf, Rührergeschwindigkeit und der Antoinedruck (s. Gleichung 2.1) wurden in einer standardisierten Darstellung zur Kontrolle aufgetragen (s. Abbildung 6.1). Gleichzeitig wurden aus dem aufgezeichneten Reaktionsverlauf statistische Daten der jeweiligen Prozesstemperatur und Versuchsdauer erfasst, um die Genauigkeit der Temperaturführung zu überprüfen. So ergab sich für 100 Versuche mit LPM (TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%; Temperatur zwischen 180 und 240°C ; Reaktionszeit zwischen 15 und 1440 min) eine mittlere Abweichung von der Solltemperatur $< 3^\circ\text{C}$.
6. Die Gasphase wurde in einen mit Aluminium beschichteten Gasbeutel abgelassen und für Analysen (vgl. Kapitel 3.1) verwendet.
7. Der Liner mit der Produktsuspension wurde dem Reaktorzylinder entnommen. Anschließend wurden Füllstand und pH-Wert der Suspension erfasst.
8. Die Aufbereitung der Produktsuspension erfolgte mittels Vakuumfiltration und Büchnertrichter über Macherey-Nagel MN617 Filterpapier (mitt-

leres Rückhaltevermögen 7–12 µm). Um die Produktsuspension möglichst vollständig in den Trichter zu überführen, wurde nach einem ersten Überführen der Produktsuspension das Filtrat zurückgestellt und die Vorlage gewechselt. Anschließend wurde der Liner mit 100 ml deionisiertem Wasser gespült. Das Spülwasser (mit Feststoffen) wurde auf den Filterkuchen gegeben. Auf diese Weise wurde der Verlust an Feststoff minimiert, während gleichzeitig die Flüssigphase unverdünnt für die Analysen zur Verfügung stand.

Gemäß der beschriebenen Analysemethoden (s. Kapitel 3.1) wurde der Filterkuchen bei 105 °C auf einem Uhrglas bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, homogenisiert und für die Analysen in Braunglasflaschen gelagert. Die Flüssigphase wurde ebenfalls für die Analysen in Braunglasflaschen gelagert.

9. Für 119 Versuche, bei denen jeweils $(60,1 \pm 0,2)$ g LPM mit $(404,4 \pm 1,1)$ g deionisiertem Wasser umgesetzt wurden (resultierender TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%; Temperatur zwischen 180 und 240 °C; Reaktionszeit zwischen 15 und 1440 min), liegen die Massenverluste (Feststoff und Flüssigkeit) während der Herstellung der Biomassesuspension bei $(0,9 \pm 0,4)$ g. Für 75 dieser 119 Versuche wurden zusätzlich die sogenannten Kleckerverluste (Rückstände im Liner oder an Einbauten des Reaktors) erfasst. Diese betragen $(4,9 \pm 1,9)$ g. Für diese standardisierte Versuchsdurchführung, bei der eine Biomassesuspension von 460 g umgesetzt wurde, können somit Verluste von bis zu 8,1 g (1,7 Gew.-%) des Reaktionsgemisches auf die Versuchsdurchführung zurückgeführt werden. Eine Differenzierung zwischen Feststoff- und Flüssigkeitsverlusten ist nicht möglich gewesen.

3.3.3 Übersicht durchgeführter Versuchsreihen

Durch die Experimente zur Kinetik der HTC sollte a) das Verhalten des Landschaftspflegematerials unter hydrothermalen Bedingungen charakterisiert werden, b) auf Basis der generierten Datengrundlage ein Modell für die HTC von LPM entwickelt werden und c) die Bildung von Wasser mathematisch beschrieben werden.

Mit diesen Zielen wurden die in Abbildung 3.3 dargestellten Versuche durch-

geführt, wobei jeder Punkt in der Darstellung einem Einzelversuch entspricht. Durch die Aneinanderreihung mehrerer Versuche einer Temperaturreihe ist die zeitliche Entwicklung der Carbonisierung in der Abbildung beschreibbar. Insbesondere die 200 °C Versuchsreihe wurde mit fünf Messpunkten innerhalb

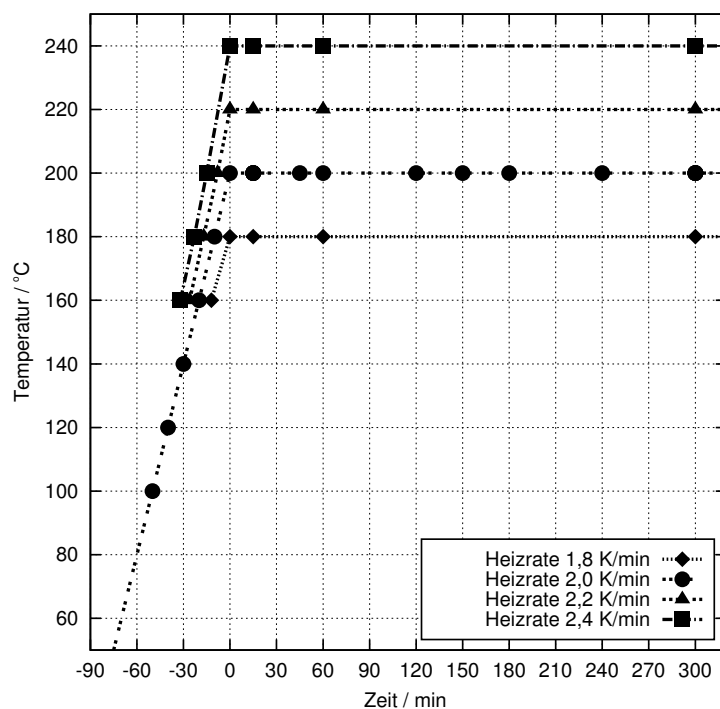


Abbildung 3.3: Übersicht durchgeführter Experimente im Labordruckreaktor. Dargestellt sind jeweils Einzelversuche (als Punkte), die nach angegebener Zeit abgebrochen wurden. Eine negative Haltezeit entspricht einem Abbruch in der Aufheizphase.

der Aufheizphase und weiteren neun Messpunkten bis zu einer Haltezeit von 300 Minuten intensiv untersucht, um auf diese Weise Rückschlüsse auf die Konzentrations-Zeit-Verläufe der übrigen Versuchsreihen ziehen zu können. Zusätzlich zu den in Abbildung 3.3 dargestellten Experimenten wurden in der 200 °C Versuchsreihe jeweils fünf Reproduzierbarkeitsversuche mit 15 und 300 min durchgeführt. Auch wurden ergänzende Versuche mit Reaktionszeiten von 720 und 1440 min durchgeführt, um Extrempunkte der Carbonisierung abbilden zu können.

3.4 Methodenentwicklung zur Bestimmung der HTC-Reaktionswärme

Ein messtechnisches Erfassen der Reaktionswärme erfordert unter typischen Bedingungen der HTC (geschlossenes System, Temperaturen bis 250 °C und entsprechendem Sättigungsdampfdruck) Messinstrumente, die auf diese Arbeitsbedingungen ausgelegt sind (vgl. Kapitel 2.4). Darüber hinaus zählt dieses Themengebiet der HTC derzeit noch zum Bereich der Grundlagenforschung, sodass noch keine normierten Vorgaben für die Bestimmung thermodynamischer Reaktionsgrößen existieren. Vor diesem Hintergrund ist die Wahl geeigneter Messinstrumente und die Entwicklung von Messmethoden von großer Bedeutung und ein Teilziel dieser Arbeit.

In diesem Kapitel sollen daher zunächst das verwendete C80 Kalorimeter, der Aufbau und die gerätespezifischen Merkmale beschrieben werden. Anschließend wird die entwickelte Methode zur Durchführung sowie die entwickelte Methode zur Korrektur und Auswertung von HTC-Messungen vorgestellt und mit Ergebnissen der Methodenentwicklung belegt.

3.4.1 Das C80 Kalorimeter

Für die hydrothermalen Untersuchungen wurde ein C80 Kalorimeter der Firma Setaram verwendet. Dabei handelt es sich um ein zylinderförmiges Dynamisches Wärmestromdifferenzkalorimeter, welches nach dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Prinzip arbeitet.

Der Aufbau des Gerätes ist in Abbildung 3.4 dargestellt: In einem Thermomantel mit integrierter Heizung (6) befinden sich die zwei Messzellen (S und R). Abhängig von der Art der Messung können unterschiedliche Messzellen eingesetzt werden, die ein Volumen von bis zu 12,5 ml besitzen. Für HTC-Messungen eignen sich jedoch ausschließlich Hochdruckzellen (S60/1416), die bis zu einem Innendruck von 100 bar zugelassen sind und ein Volumen von 8,5 ml besitzen. Die Messzellen sind dreidimensional von Thermoelementen (1) umgeben (sogenannte 3D-Wärmestrom-Sensoren). Durch diese Anordnung der Thermoelemente ergibt sich gemäß Herstellerinformationen die Besonderheit des C80 Kalorimeters: Unabhängig von der Stärke der thermalen Um-

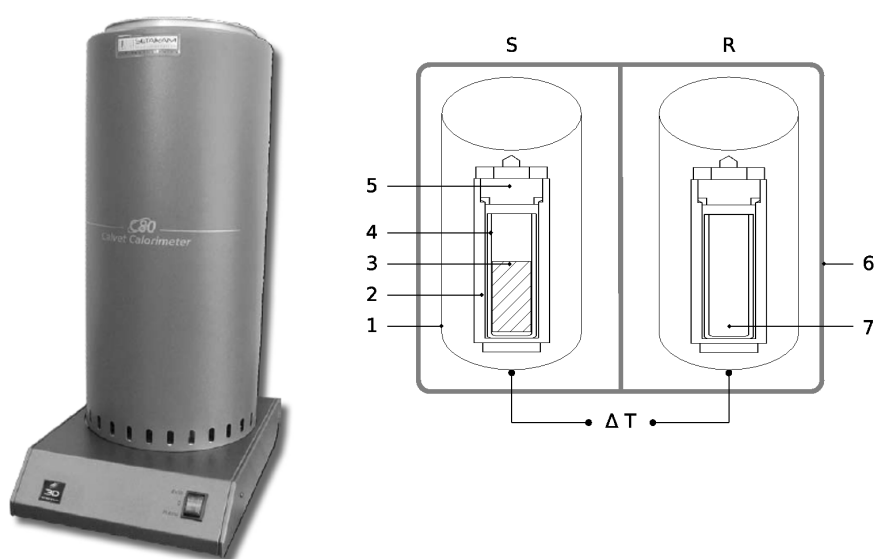


Abbildung 3.4: Das C80 Wärmestrom-Kalorimeter der Firma Setarm (links) und dessen schematischer Aufbau im Querschnitt (rechts) für die Probenseite (S) und die Referenzzelle (R) mit 1: 3D-Wärmestrom-Sensor; 2: Hochdruck-Zelle (S60/1413); 3: Proben-Suspension; 4: Glaseinsatz aus Borosilikatglas; 5: Deckel der Hochdruck-Zelle; 6: Heizung; 7: Leerer Glaseinsatz in der Referenzzelle.

wandlung kann ein vollständiges Bild des thermischen Effektes aufgenommen werden. Darüber hinaus ist durch eine absolute Gerätekalibrierung die Messgenauigkeit unabhängig von dem Gewicht der Probe, den verwendeten Tiegeln und der Probenbeschaffenheit (Faserung, Pulver etc.). Auch ist die Sensitivität unabhängig von einem direkten Kontakt der Probe zu den Sensoren [123, 124].

Die Gerätespezifikationen sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt. Insbesondere der Temperaturbereich bis 300 °C und Heizraten bis maximal 2 K min^{-1} ermöglichen in Kombination mit den Hochdruckzellen, dass sich das C80 Kalorimeter für die Durchführung kleiner HTC-Batchversuche eignet. Ein Vorteil im Vergleich zu bisherigen HTC-DSC-Messungen aus der Literatur (vgl. Kapitel 2.4) ist, dass mit dem C80 Kalorimeter deutlich größere Probenvolumen umgesetzt und die festen Produkte analysiert werden können.

Die gerätespezifische Genauigkeit des verwendeten C80 Kalorimeters entsprach den Vorgaben des Herstellers (Inbetriebnahme-Protokoll). Wesentliche Merkmale des Gerätes sind im Anhang 6.1.2 zusammengefasst.

Die Kalibrierung des C80 Kalorimeter erfolgte durch den Hersteller mittels Joule-Effekt-Zelle. Dabei wurde das Gerät von Raumtemperatur bis 300 °C kalibriert. Die temperaturabhängige Empfindlichkeit des Gerätes wurde dabei durch Polynomkoeffizienten charakterisiert, welche gerätespezifisch sind. Für das verwendete Gerät wurden die entsprechenden Werte fest in der Gerätesoftware Calisto Processing bzw. Data Acquisition (v.1.12) implementiert (vgl. Tabelle 6.3).

Die Verwendung von Glaseinsätzen in einem C80 Kalorimeter ist aus der Literatur von Versuchen mit gesundheitsgefährdenden Substanzen bzw. mit Substanzen, die mit dem Metall der Zellen reagieren können, bekannt [125, 126]. Für die Untersuchungen der HTC-Thermodynamik wurde diese Verwendung übernommen, um im Wesentlichen drei Vorzüge zu nutzen:

1. **Bilanzierbarkeit:** Analog zu Versuchen in Batchreaktoren (vgl. Kapitel 3.3) ist durch die Verwendung von Glaseinsätzen eine Bilanzierbarkeit gegeben. Das bedeutet, dass vor und nach jedem Bearbeitungsschritt (Zugabe Wasser, Zugabe Biomasse, Homogenisierung, Messung, etc.) die Massen der Glaseinsätze aufgenommen werden können. Durch ein vollständiges Trocknen der Suspension in den Glaseinsätzen ist es außerdem möglich, dass der feste Rückstand auf die elementare Zusammensetzung hin untersucht wird und über die empirische Gleichung von Channiwala [120] der Brennwert berechnet wird. Auf diese Weise kann neben der experimentellen Bestimmung der Reaktionswärme eine theoretische Abschätzung über Massen- und Energiebilanzen erfolgen.
2. **Schutzfunktion:** Aus der Literatur und zahlreichen Vorversuchen ist bekannt, dass sich während der HTC Ablagerungen in einem Reaktor bilden [47]. Auch konnte die Korrosion von Werkstoffen beobachtet werden [35]. Daher können die Messzellen durch die Verwendung von Glaseinsätzen vor einem direkten Kontakt und einem korrosiven Einfluss geschützt werden.
3. **Verbesserte Handhabung:** Dadurch, dass nach einer Messung der gefüllte Glaseinsatz aus der Zelle entnommen wird, reduziert sich der Zeit- und Arbeitsaufwand für die Versuchsdurchführung und Reinigung der Zelle. Während der Glaseinsatz mit Produkt-Suspension aufbereitet (getrocknet) wird, kann die Messzelle wiederverwendet werden.

Neben diesen Vorzügen ist jedoch bekannt, dass Glaseinsätze im Messsystem eine Verzögerung im Wärmeübergang erzeugen [113]. Aus diesem Grund wurde zunächst der Einfluss der verwendeten Glaseinsätze¹² auf die gemessene Reaktionswärme und das Signal des Wärmestroms geprüft. Dies erfolgte durch eine Messung der Schmelzwärmen von Indium und Zinn jeweils mit und ohne Verwendung von Glaseinsätzen. Gemäß der Herstellerempfehlungen

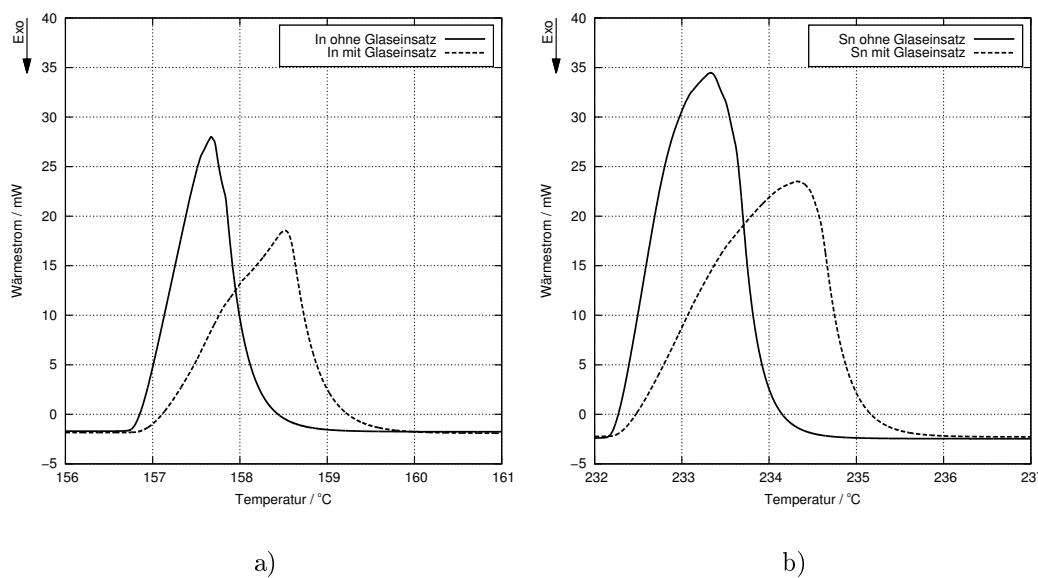


Abbildung 3.5: Einfluss einer Verwendung von Glaseinsätzen im C80 Kalorimeter. Dargestellt ist der jeweilige Wärmestrom im Bereich des Schmelzpunktes von a) Indium und b) Zinn.

wurden die Proben auf einer definierten Masse von Al_2O_3 gebettet, während die gleiche Masse Al_2O_3 zum Massenausgleich in die Referenzzelle gegeben wurde. In jeder Untersuchung wurden die Proben (525 mg In; 451 mg Sn) mit $0,1 \text{ K min}^{-1}$ aufgeheizt, wobei die Messungen in Doppelbestimmungen erfolgten. Die Auswertung und Bestimmung der Schmelzwärme erfolgte nach ISO 11357-5:2013 durch eine Integration über eine horizontale Basislinie der entstandenen Peaks. Da die Extrempunkte der Wärmeströme (insbesondere das Maximum bzw. Minimum des Wärmestroms) für die Charakterisierung der HTC-Wärmeströme herangezogen werden sollten, wurden diese Punkte näher betrachtet, um den Einfluss der Glaseinsätze zu untersuchen. Diese Betrachtung geschah vor dem Wissen, dass die geometrische Form der Peaks stark

¹²Flachboden-Glaseinsätze aus (unter HTC-Bedingungen) korrosionsbeständigem Borosilikatglas (Außendurchmesser $(11 \pm 0,18) \text{ mm}$; Wandstärke $(1 \pm 0,04) \text{ mm}$; Höhe $(53 \pm 1) \text{ mm}$) mit einem Volumen von 3,2 ml.

von der Heizrate, der verwendeten Masse oder der Wärmeleitfähigkeit der im System enthaltenen Komponenten abhängen kann [113]. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die eingesetzten Glaseinsätze durch die niedrigere Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{\text{Glas}} = 0,72 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$, $\lambda_{\text{Stahl}} = 15 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$ [127]) den Wärmestrom zeitlich verschieben (s. Abbildung 3.5). Die Mittelwerte der Doppelbestimmungen (Abweichungen jeweils $< 1\%$) zeigen, dass die Initialtemperatur T_i des Schmelzpeaks durch den Glaseinsatz weniger als $0,2\%$ beeinflusst wurde, die maximale Peak Temperatur T_p dagegen um 1% (s. Tabelle 3.3). Dieser

Tabelle 3.3: Einfluss von Glaseinsätzen im C80 Kalorimeter – Ergebnisse der Untersuchungen von Indium (In) und Zinn (Sn) am jeweiligen Schmelzpunkt. Dargestellt sind jeweils die Initialtemperaturen T_i am Anfang der Schmelzpeaks, die Temperaturen bei dem Peak-Maximum T_p , sowie die Schmelzwärmen ΔH_{fus} . Für jeden Versuch wurde die Differenz Δ_{Glas} , die durch die Verwendung des Glaseinsatzes generiert wurde, berechnet.

	T_i °C	T_p °C	ΔH_{fus}^a J g ⁻¹	ΔH_{fus}^b J g ⁻¹
In	156.39	157.67	28.75	28.62
In _{Glas}	156.48	158.46	28.24	-
Δ_{Glas}	0.09	0.79	0.51	-
Sn	231.42	233.32	58.99	60.40
Sn _{Glas}	231.82	234.31	59.07	-
Δ_{Glas}	0.40	1.01	0.08	-

^a Experimentell bestimmter Wert für die Schmelzwärme. ^b Referenzwert der Schmelzwärme aus ISO 11357-1:2009.

Effekt, dass T_p stärker beeinflusst wird als T_i , entspricht Beschreibungen in der Literatur [113]. Trotz der Unterschiede in der Geometrie der Peaks hat sich die Peakfläche ΔH_{fus}^a nur um bis zu $1,8\%$ verändert. Im Vergleich zu Werten aus der Literatur (ISO 11357-1:2009) beträgt der Unterschied der bestimmten Schmelzwärmen (unter Verwendung von Glaseinsätzen) insgesamt weniger als $2,4\%$.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Glaseinsätze den Wärmeübergang beeinflussen, der Einfluss auf die Peakfläche jedoch geringer als $1,8\%$ ist. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass für HTC-Messungen im C80 Kalorimeter der Einfluss der Glaseinsätze vernachlässigt werden kann und die Verwendung von Glaseinsätzen angemessen ist.

Zwei Messmodi stehen für HTC-Messungen im C80 Kalorimeter zur Verfügung: Bei dem ersten Messmodus handelt es sich um eine **isotherme** Messung. Bei konstanter Temperatur (Heizrate = 0 K min^{-1}) wird die Wärmestromdifferenz zwischen Probe- und Referenzsubstanz aufgezeichnet. Dadurch entspricht dieser Messmodus einer klassischen, isothermen HTC-Prozessführung und stellt die zeitliche Wärmeentwicklung während der HTC dar. In diesem Messmodus wurden die aus der Literatur bekannten HTC-Messungen durchgeführt [25, 26, 104], wie in Kapitel 2.4 dargestellt wurde. Da das C80 Kalorimeter ein sehr träges Messsystem darstellt, welches ohne eine aktive Kühlung (z. B. mit Stickstoff) arbeitet, dauert es entsprechend lange, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Dadurch kann in der Übergangsphase zwischen Aufheizphase und isothermer Phase eine Wärmeentwicklung nicht vollständig erfasst werden. Insbesondere für Messungen um 240°C führt diese Trägheit dazu, dass sich die Proben bei einer maximalen (reproduzierbar und kontrollierbaren) Heizrate von 2 K min^{-1} in der Aufheizphase zwischen 160 und 240°C bereits 40 Minuten in einem Temperaturbereich befinden, in denen Reaktionen der HTC bereits ablaufen (s. Kapitel 2). Bei niedrigeren Heizraten verlängert sich das Zeitintervall entsprechend.

Der zweite Messmodus umgeht diese Totzeit, da innerhalb einer kontinuierlichen Heizrate (Heizrate $> 0 \text{ K min}^{-1}$) die Wärmestromdifferenzen vollständig erfasst werden. Während dieses sogenannten **Temperaturscans** gibt der Wärmestrom Auskunft über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeentwicklung. Je nach Ziel der Untersuchung kann im C80 Kalorimeter zwischen beiden Messmodi gewählt werden, wobei der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den Temperaturscans lag.

3.4.2 Versuchsdurchführung

Unabhängig von dem verwendeten Messmodus kann für HTC-Messungen grundsätzlich zwischen den folgenden vier Versuchstypen (vgl. Abbildung 3.6) unterschieden werden:

1. **Biomasseversuch:** Dabei handelt es sich um die eigentliche Messung, bei der sich in der Probezelle (S) ein Glaseinsatz mit dem Reaktionsgemisch (0,25 g Biomasse und 1 ml Wasser) befindet. Die Referenzzelle (R) enthält dagegen nur einen leeren Glaseinsatz.

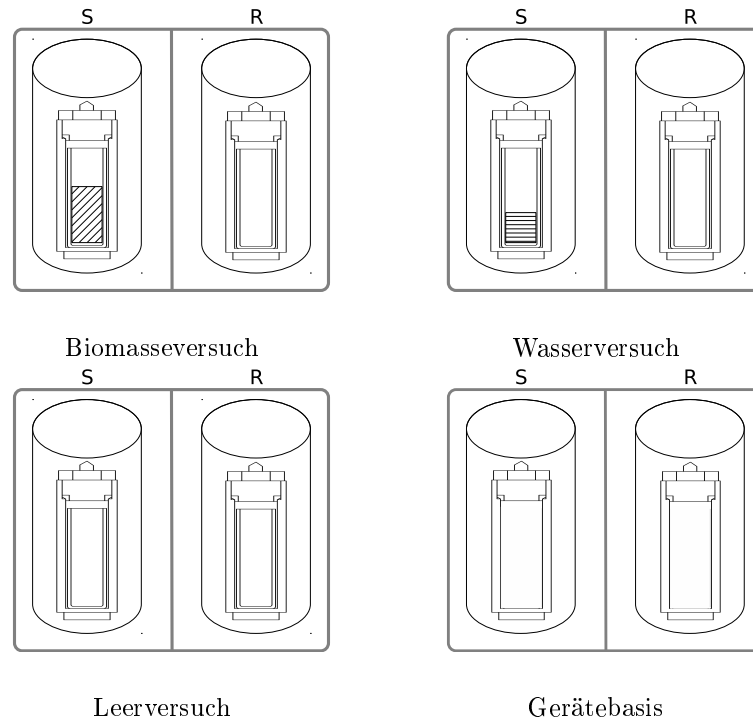


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der vier Versuchstypen im C80 Kalorimeter. Der Aufbau des Kalorimeters und der Zellen entspricht Abbildung 3.4. Während Biomasse-, Wasser-, und Leerversuch mit Glaseinsätzen durchgeführt wurden, befanden sich in der Gerätebasis ausschließlich die Metallzellen. Die Füllung der Glaseinsätze auf der Probenseite (S) entsprach dem jeweiligen Namen der Messung.

2. **Wasserversuch:** Eine Kontrollmessung, bei welcher der Glaseinsatz der Probezelle mit 1 ml Wasser befüllt ist und die Referenzzelle einen leeren Glaseinsatz enthält.
3. **Leerversuch:** Eine Kontrollmessung, bei der beide Messzellen leere Glaseinsätze enthalten.
4. **Gerätebasislinie:** Eine Kontrollmessung, bei der sowohl die Probe- als auch die Referenzzelle vollständig leer sind.

Um gesicherte Ergebnisse zu erhalten, werden die Versuche jeweils mit einer Wiederholung durchgeführt, sodass pro Versuch zwei Messergebnisse vorliegen.

Die Versuchsdurchführung und die Aufnahme der Messdaten wurde für alle Versuchstypen und Messmodi standardisiert. Unterschiede lagen lediglich in der Befüllung des Glaseinsatzes auf der Probenseite (S) (vgl. Abbildung 3.6). Um vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten, wurde für alle HTC-Messungen die zugesetzte Flüssigkeitsmenge auf 1 ml (in Standardversuchen 1 ml deionisiertes Wasser) und die Feststoffmenge (Biomasse) auf 0,25 g festgelegt. Diese

Einsatzmengen hatten sich in Vorversuchen als ideal erwiesen, sodass a) die Verluste durch ein Überlaufen der Glaseinsätze oder Klebeverluste am Deckel der Zelle größtenteils vermieden werden konnten, b) ein maximal möglicher Biomasseanteil in einer homogenen Suspension noch vollständig von Wasser umgeben war und c) eine ausreichende Menge Kohle für Elementaranalysen erzeugt wurde. Darüber hinaus entsprach der resultierende TS-Gehalt von etwa 20 Gew.-% vergleichbaren Messungen von [25].

Das Befüllen der Glaseinsätze und das Einsetzen in die Messzellen erfolgte ebenso wie die anschließende Messung auf Grundlage der DIN ISO 11357-1. Demnach wurden alle verwendeten Einwaagen und Leergewichte (von Zellen und Glaseinsätzen), aber auch Messprogramme protokolliert. Um zu gewährleisten, dass die Messzellen während der Messung gasdicht waren, wurden diese vor der Messung mit einem Drehmomentschlüssel (20 Nm) sorgfältig verschlossen. Abhängig vom angesetzten Messmodus erfolgte die Messung in unterschiedlichen Temperaturprogrammen. Ein Gewichtsverlust der geschlossenen Zellen zeigt nach der Messung eine undichte Zelle an, sodass der Versuch verworfen und wiederholt wurde.

Das Temperaturprogramm im Temperaturscan Messmodus wurde unabhängig von dem Versuchstyp (s. Abbildung 3.6) standardisiert: Von der Starttemperatur von 30 °C betrug die Heizrate für alle Versuche 1 K min^{-1} . Als Endtemperatur der Untersuchungen wurde das Gerätelimit (300 °C) gewählt. Auf diese Weise war der HTC-typische Temperaturbereich (180–240 °C) vollständig abgedeckt. Nach Erreichen der Solltemperatur kühlte sich das System langsam und kontinuierlich über 6 h bis zur Ausgangstemperatur von 30 °C ab. Der Zeitbedarf für eine Messung betrug somit ca. 11 h, wovon die Probe mehr als 6 h Temperaturen $> 100 \text{ °C}$ ausgesetzt war. Das Temperaturprofil einer solchen Messung ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Die Datenaufzeichnung erfolgte für alle Experimente mit der Software Calisto Data Aquisition. Standardmäßig wurden für jeden Versuch die Messdaten (Temperatur der Probe, Wärmestrom und Zeit) alle 3,4 Sekunden aufgezeichnet. Die Korrektur und die anschließende Auswertung erfolgte mit Calisto Processing und Gnuplot (4.6) und wird in Kapitel 3.4.3 separat betrachtet.

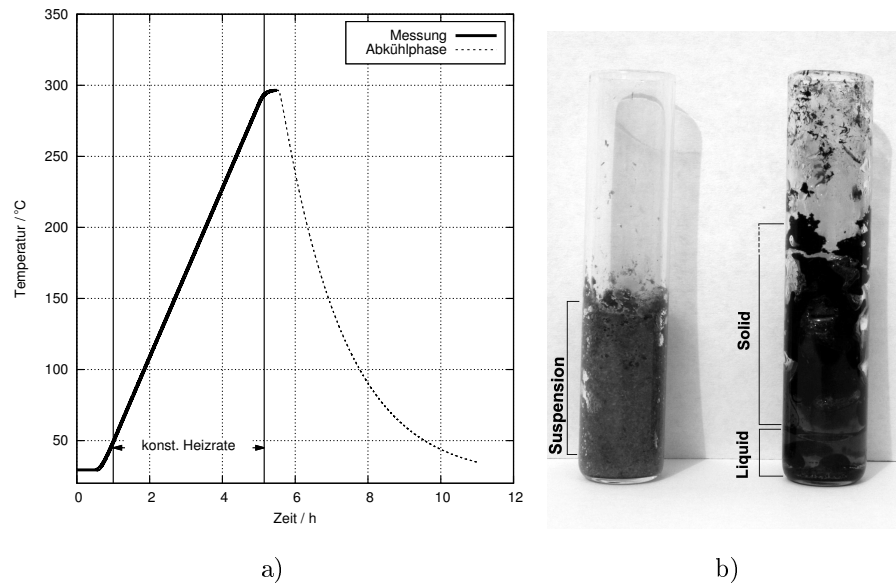


Abbildung 3.7: a) Das Temperaturprofil im Temperaturscan-Messmodus. Dargestellt ist die Messung von 30 °C bis 300 °C, die darauffolgende Abkühlphase sowie der Bereich einer konstanten Heizrate. b) Edukt- und Produktsuspension in Glaseinsätzen zur vollständigen Bilanzierung.

Die Probenaufbereitung erfolgte nach einem Abkühlen auf Temperaturen unter 45 °C, indem die Zellen aus dem Kalorimeter entnommen wurden. Anschließend wurden alle Massen (Messzelle geschlossen, Messzelle geöffnet, Glaseinsatz, Messzelle ohne Glaseinsatz) aufgenommen. Der Glaseinsatz mit der Produktsuspension (vgl. Abbildung 3.7) wurde anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C getrocknet. Dadurch konnte angenommen werden, dass sich das im Wasser gelöste Material nahezu vollständig als Feststoff in dem Glaseinsatz befindet. Die weitere Aufbereitung der getrockneten Produktsuspension erfolgte gemäß der analytischen Methoden aus Kapitel 3.1.

3.4.3 Korrektur und Auswertung der Messsignale

Nach einer Messung liegen die Rohdaten, bestehend aus Wärmestrom, Temperatur und Zeit, in digitaler Form für die Dauer des gesamten Experiments vor. Die Rohdaten enthalten thermische Effekte der gesamten Probenmatrix, aber auch gerätespezifische Effekte des Messsystems (z. B. Massendifferenz). Da in der Probenmatrix das Verhältnis von Wasser zu Biomasse ca. 4:1 beträgt, könnten Effekte der HTC im gesamten Wärmestrom übertönt werden. Vor einer Auswertung musste aus diesem Grund das Rohsignal korrigiert werden.

Diese Korrektur kann auf die folgenden zwei unterschiedlichen Arten erfolgen:

Prozedur I: Diese Art der Korrektur wurde meistens – auch in den ersten HTC-DSC-Messungen [25] – angewandt und orientiert sich an der ISO 11357-1:2009. Die Durchführung ist vergleichbar mit einem Biomasseversuch (vgl. Abbildung 3.6), wobei die Referenzzelle während der Messung nicht leer bleibt, sondern mit einer der Probe identischen Masse einer thermisch stabilen oder vergleichbaren Substanz gefüllt wird. Für HTC-Messungen wurde die Referenzseite mit der gleichen Menge Wasser, die auch auf der Probenseite eingesetzt wurde, befüllt [25]. Nach der eigentlichen Messung wurde von dem Rohsignal das Signal einer Gerätebasislinie (Nulllinie) subtrahiert (vgl. Abbildung 3.8). Für die Versuchsdurchführung am C80 Kalorimeter unter Verwendung von Glaseinsätzen war diese Methode jedoch ungeeignet, da sich der apparative und zeitliche Aufwand für die Versuchsdurchführung stark vergrößerte.¹³ Aus diesem Grund wurde eine alternative Prozedur zur Korrektur der Rohdaten entwickelt:

Prozedur II: Diese Alternative wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, um den Aufwand und Verschleiß an Messzellen zu reduzieren. Dazu wurde die Referenzzelle immer leer belassen und ohne erforderliche Reinigung wieder verwendet. Die Korrektur erfolgte, indem zunächst zwei Wasserversuche durchgeführt und deren Signale gemittelt wurden. Dieses gemittelte Wassersignal wurde jeweils von allen folgenden Biomasseversuchen (mit der identischen Flüssigkeit und Flüssigkeitsmenge) subtrahiert. Auf diese Weise konnte die absolute Zahl der Versuche und der Verschleiß der Metallzellen deutlich reduziert werden.

Vergleich von Prozedur I und II: Um die neue Korrekturmöglichkeit zu überprüfen, wurden Versuche mit beiden Prozeduren durchgeführt und einander gegenüber gestellt.¹⁴ In Abbildung 3.8 Bild a) und b) sind die Rohsignale der Prozeduren I und II mit den jeweiligen für die Subtraktion verwendeten Datensätzen abgebildet, während in Bild c) die korrigierten Signale (nach Sub-

¹³Reinigung, Trocknung, Befüllung und Bilanzierung für zwei Messzellen bedeuteten einen erhöhten Verschleiß an Messzellen und eine erhöhte Gefahr der Leckage. Bei einer Gesamtversuchsdauer von bis zu 14 h war der zusätzliche Arbeitsaufwand mit dem Risiko, dass der Versuch unbrauchbar war daher nicht tragbar.

¹⁴0,25 g LPM wurden mit 1 ml deionisiertem Wasser unter Standardbedingungen umgesetzt.

3.4. Methodenentwicklung zur Bestimmung der HTC-Reaktionswärme

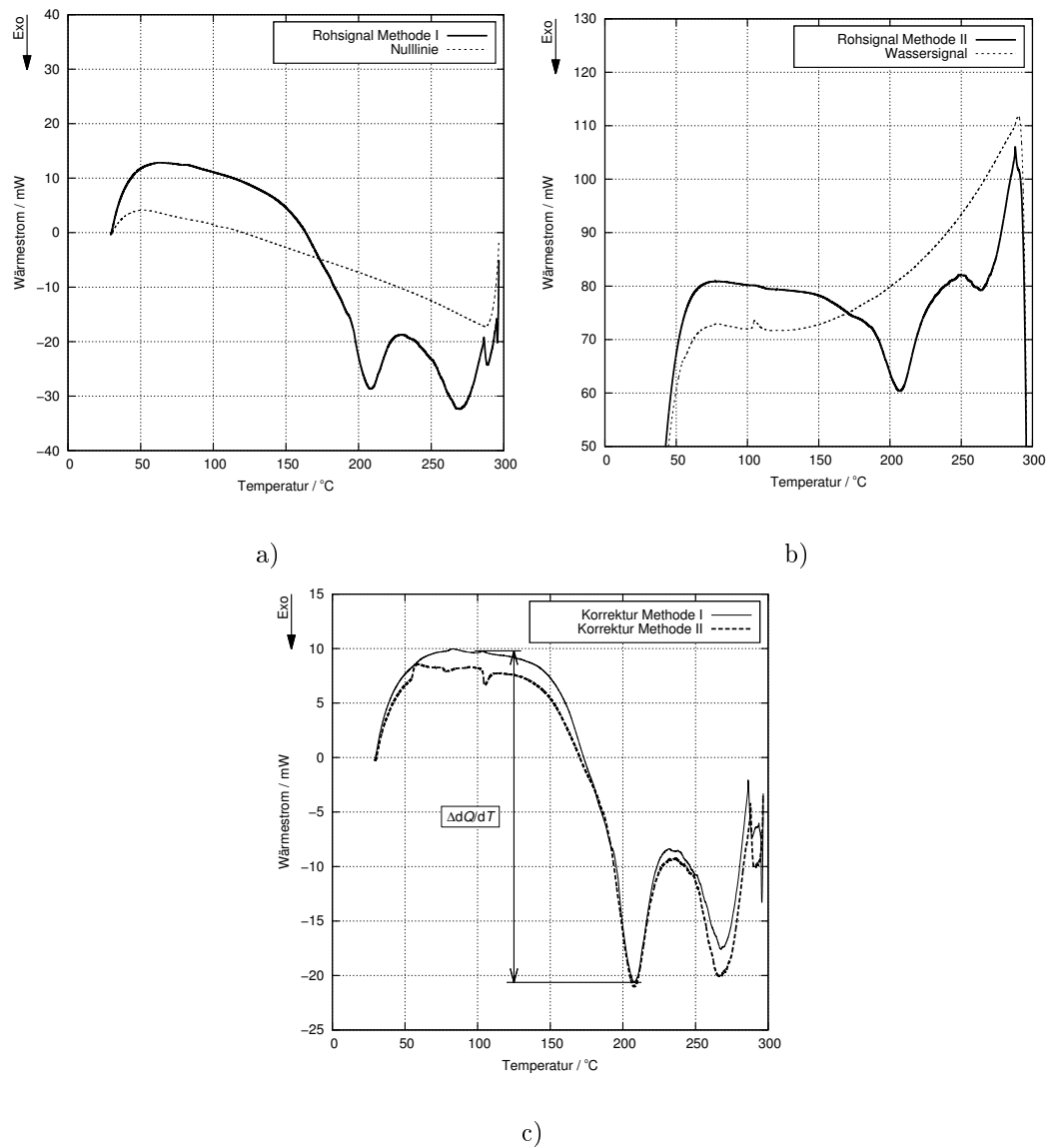


Abbildung 3.8: Messsignale des DSCs nach Durchführung einer Korrektur gemäß ISO-Norm und neuentwickelter Prozedur im Vergleich. a) Signale bei einer Versuchsdurchführung nach ISO 11357-1:2009 (Methode I) b) Signale bei einer Versuchsdurchführung nach Methode II. c) Vergleich der beiden korrigierten Signale nach Methode I und II.

traktion) dargestellt sind. Es wird deutlich, dass die Rohsignale unterschiedliche Amplituden des Wärmestroms aufweisen. Nach einer Korrektur sind die Signale beider Korrekturmöglichkeiten jedoch sehr ähnlich zueinander, sodass sich auch die Gesamtamplitude $\Delta dQ/dT$ im gleichen Bereich befindet. Die charakteristischen Punkte beider korrigierten Wärmeströme wurden in Tabelle 3.4 dargestellt. Für beide Korrekturmöglichkeiten liegen die Unterschiede an den betrachteten Extrempunkten im Wärmestrom jeweils im Fehlerbereich.

Tabelle 3.4: Vergleich der Ergebnisse zur Korrektur von Wärmeströmen. Temperaturen T_{P200} , T_{P260} und T_{P290} der charakteristischen Peaks im Wärmestromsignal für Prozedur I (Referenz Glaseinsatz mit Wasser gefüllt, ISO 11357-1:2009) und Prozedur II (Signal eines Biomasseversuchs um das Signal eines Wasserversuches korrigiert) jeweils Mittelwerte von Doppelbestimmungen.

	T_{P200} °C	T_{P260} °C	T_{P290} °C	$\Delta dQ/dT$ mW
Prozedur I	207,9 $\pm 0,3$	269,3 $\pm 3,7$	288,0 $\pm 3,3$	31,1 $\pm 1,4$
Prozedur II	207,5 $\pm 0,5$	268,1 $\pm 1,9$	288,4 $\pm 1,1$	30,5 $\pm 2,6$

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass beide Prozeduren zur Korrektur der Rohdaten vergleichbar sind. Voraussetzung für eine längerfristige Verwendung der gemittelten Wasserversuche ist ein stabiles Messsystem. Für den Fall, dass Additive dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden (z.B. Zitronensäure [69, 78]), ist es zudem erforderlich, dass der für die Korrektur benötigte Wasserversuch mit der entsprechenden Additivlösung durchgeführt wird. Aus diesem Grund wurde abschließend die Reproduzierbarkeit der Messmethode an realen Messungen von LPM unter Zugabe von Zitronensäure untersucht.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen war im Hinblick auf die Belastbarkeit der erzielten Daten von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde die entwickelte Methode zur Durchführung mit den Glaseinsätzen und der Korrektur nach Prozedur II getestet, indem sieben identische Versuche mit 0,25 g LPM und 1 ml einer 0,08 molaren Zitronensäure durchgeführt wurden. Der pH-Wert der Biomassesuspension lag bei 3,4 und der TS-Gehalt bei etwa 19 Gew.-%. Der korrespondierende Wasserversuch wurde ebenfalls mit 1 ml 0,08 molarer Zitronensäure durchgeführt.

Dadurch, dass in diesen Versuchen Zitronensäure hinzugesetzt wurde, kann in Kapitel 4.3 der Einfluss der Zitronensäure exemplarisch betrachtet werden. Um gleichzeitig die Reproduzierbarkeit innerhalb der entstandenen Feststoffe zu prüfen, wurden die Produkte der Versuche gemäß der analytischen Methoden aus Kapitel 3.1 untersucht.

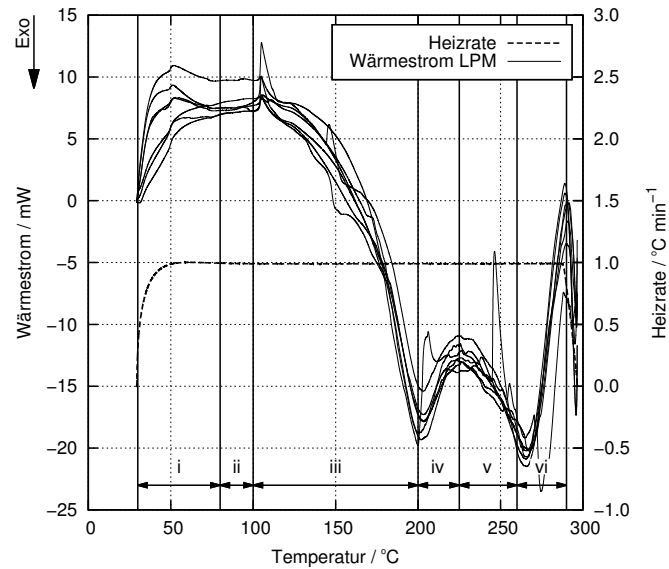


Abbildung 3.9: Reproduzierbarkeit von Wärmestromsignalen des DSCs. Korrigierte Signale von sieben HTC-Messungen von LPM unter identischen Bedingungen in einem C80 Kalorimeter im Temperaturscan Messmodus.

Als Ergebnis der Reproduzierbarkeitsmessungen konnte festgestellt werden, dass sich die sieben gemessenen Wärmeströme sehr ähnlich sind. Der Verlauf der Wärmeströme ist in Abbildung 3.9 dargestellt, wobei dieser in sechs Phasen gegliedert werden kann:

- i 30 – 80 °C: Die Aufheizphase des Systems ist für die einzelnen Versuche zunächst etwas unterschiedlich, da sich eine konstante und stabile Heizrate einstellen muss. Durch geringfügige Unterschiede in der Probenmasse und der Ausgangstemperatur dauert dieser Vorgang unterschiedlich lange.
- ii 80 – 100 °C: Eine stabile Heizrate ist erreicht, sodass sich ohne starke Änderungen in der spezifischen Wärmekapazität der Stoffe der Wärmestrom der Einzelmessung nicht ändert.
- iii 100 – 200 °C: Es entsteht ein endothermer Peak T_{P105} bei etwa 100 °C, welcher durch den Phasenübergang des Wassers und den Druckaufbau zu erklären ist. Dieser endotherme Peak geht für alle durchgeführten Versuche gleichmäßig bei etwa 150 °C in ein negatives Wärmestromsignal über. Dieser abfallende Trend des Signals setzt sich bis zu dem exothermen Peak T_{P200} bei etwa 200 °C fort.

- iv 200 – 225 °C: Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einem lokalen Minimum des Wärmestromsignals bei etwa 225 °C.
- v 225 – 260 °C: Von dem lokalen Minimum geht das Wärmestromsignal in einen zweiten exothermen Peak T_{P260} bei etwa 260 °C über.
- vi 260 – 290 °C: Das Ende der konstanten Heizrate ist bei etwa 290 °C erreicht. Bei dieser Temperatur haben alle Signale ein weiteres lokales Minimum erreicht, welches durch das Ende der konstanten Heizrate verursacht wird. Anders als die zuvor genannten Peaks ist T_{P290} also nicht auf eine chemische Reaktion zurückzuführen.

Obwohl einige Signale sogenannte Artefakte¹⁵ aufweisen und zum Teil durch einen vertikalen Versatz gekennzeichnet sind, folgen alle Messsignale dem gleichen Trend. Dieser Eindruck wird durch die statistische Auswertung der charakteristischen Temperaturen in Tabelle 3.5 bestätigt, wobei T_{P260} die größte Standardabweichung aufweist. Werden bei dem Peak T_{P260} die einzelnen Si-

Tabelle 3.5: Ergebnisse der Reproduzierbarkeit von sieben Versuchen an dem DSC. Dargestellt sind jeweils das arithmetische Mittel \bar{X} und die Standardabweichung σ (berechnet nach Gleichung 6.1 und 6.2). Für die Signale wurden jeweils die vier charakteristischen Temperaturen T_{Pi} (mit der Temperatur i am entsprechenden Punkt) dargestellt. Ergebnisse der durchgeführten Analysen zur Bestimmung der Massenbilanz sind jeweils auf den TS-Gehalt bezogen.

		\bar{X}	σ
Signale	$T_{P105} / ^\circ\text{C}$	105,1	$\pm 0,3$
	$T_{P200} / ^\circ\text{C}$	202,1	$\pm 1,4$
	$T_{P260} / ^\circ\text{C}$	266,9	$\pm 3,5$
	$T_{P290} / ^\circ\text{C}$	289,9	$\pm 1,2$
Ergebnisse	$\omega_{\text{yield}} / \text{Gew.}\%$	54,90	$\pm 0,02$
	$\omega_{\text{Asche,Kohle}} / \text{Gew.}\%$	6,37	$\pm 0,18$
	C / Gew.-%	68,08	$\pm 0,81$
	H / Gew.-%	5,39	$\pm 0,15$
	N / Gew.-%	2,99	$\pm 0,05$
	O / Gew.-%	17,17	$\pm 0,84$
	kondensiertes $\text{H}_2\text{O} / \text{g}$	0,201	$\pm 0,062$
	HHV / MJ kg^{-1}	28,16	$\pm 0,40$

gnale betrachtet, so wird ersichtlich, dass ein Signal in dem betrachteten Peak ein Artefakt aufweist. Wird dieser Versuch für die statistische Auswertung ausgeschlossen, dann liegen alle Standardabweichungen der charakteristischen Signale unter $\pm 1,5^\circ\text{C}$, sodass eine Reproduzierbarkeit für die Wärmeströme ge-

¹⁵Vor dem Hintergrund eines Sättigungsdampfdrucks von bis zu 86 bar (bei ca. 300 °C, gemäß Gleichung 2.1), dem heterogenen Reaktionsgemisch und der Bildung von Gasen (z. B. CO_2) sind plötzliche Fluktuationen im Glaseinsatz wahrscheinlich. Diese könnten zu plötzlichen und kurzfristigen Änderungen des Wärmestroms – entgegen des allgemeinen Trends – führen und somit die Bildung von Artefakten begünstigen.

geben ist. Die zu den gemessenen Wärmeströmen gehörigen Versuche wurden bilanziert und ebenfalls auf eine Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung getestet. Entsprechende statistische Daten sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Da die Messzellen sehr langsam abkühlen, tritt häufig eine Kondensation von Wasser in dem Zwischenraum von Metallzelle und Glaseinsatz auf. Auch die Abweichung der Kondenswassermenge war für die betrachteten Versuche sehr gering.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass Messsignale und erzeugte Produkte reproduzierbar waren. Mit diesem Wissen wurde ein Schema zur Auswertung der nach Prozedur II korrigierten Signale entwickelt, mit der die Extrempunkte des Wärmestroms und die resultierenden Reaktionswärmen bestimmt wurden.

Die Extrempunkte des Wärmestroms wurden mittels Gnuplot (4.6) für jeden Versuch ermittelt. Dazu wurde das korrigierte Signal auf die Temperaturen der maximalen Wärmeströme hin untersucht, wie zuvor bereits beschrieben (s. Tabelle 3.5). Diese charakteristischen Punkte wurden anschließend mit der dazugehörigen Temperatur als T_{P1} bzw. als T_{P2} , in der Reihenfolge ihrer zeitlichen Erscheinung, ausgegeben (vgl. Abbildung 3.10a)). Für Signale mit nur einem Peak entfiel T_{P2} .

Die Bestimmung der Reaktionswärme erfolgte für Temperaturscans nach einem standardisierten Muster, indem die Fläche unter dem korrigierten Signal (in Anlehnung an ISO 11357-5-2013) bestimmt wurde. Dazu musste eine sogenannte Basislinie mit einem Start- und einem Endpunkt definiert werden. Da die erzeugten Peaks (vgl. Abbildung 3.9) in dem betrachteten Temperaturbereich bis 300 °C nicht immer vollständig aufgelöst wurden (im Gegensatz zum Schmelzpeak von Indium), war es erforderlich, die Grenzen des Integrationsintervalls einheitlich zu definieren. Dazu mussten drei Anforderungen durch die Intervallgrenzen erfüllt werden:

Erstens mussten die Grenzwerte für die jeweiligen Versuche reproduzierbar gewählt werden. Zweitens mussten die Grenzwerte innerhalb der konstanten Heizrate liegen [113] und drittens war es erforderlich, dass das Intervall möglichst groß gewählt wurde, um alle thermischen Effekte der HTC zu erfassen. Erst wenn das Intervall nahezu alle ablaufenden Reaktionen abdeckt, kann die resultierende Zusammensetzung der Kohle die gemessene Reaktionswärme

widerspiegeln, welche für die theoretische Berechnung der Reaktionswärme erforderlich ist.¹⁶ Vor diesem Hintergrund wurde die folgende Vorgehensweise gewählt:

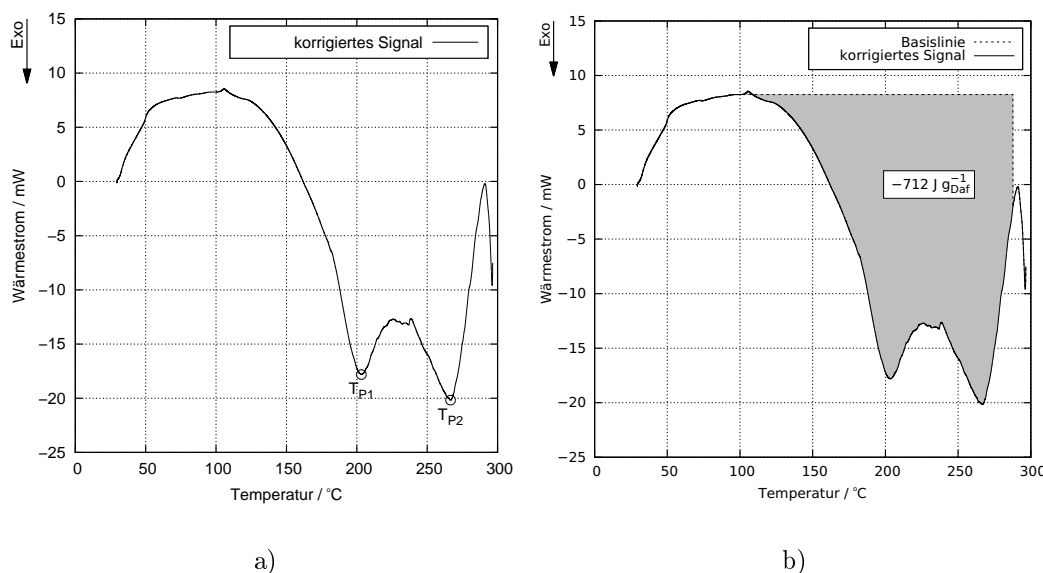


Abbildung 3.10: Exemplarische Auswertung korrigierter Wärmestromsignale. a) Bestimmung der Extrempunkte T_{P1} und T_{P2} . b) Bestimmung der Reaktionswärme durch Integration von 100 °C bis zum Ende der konstanten Heizrate. Die Angabe der Reaktionswärme erfolgte als ΔU_R in $\text{J g}_{\text{daf}}^{-1}$.

1. Für den Fall, dass eine konstante Heizrate vorlag, wurde der Anfangspunkt für die Integration auf eine Temperatur von 100 °C gesetzt, da ab dieser Temperatur erste hydrothermale Reaktionen beobachtet wurden [9].
2. Um eine maximale Größe des Intervalls zu erhalten, wurde das Ende der Integration auf das Ende der konstanten Heizrate bei ca. 291 °C gesetzt und für jeden Versuch separat bestimmt.
3. Die interpolierte Basislinie zwischen den beiden bestimmten Punkten wurde als horizontale Basislinie, ausgehend von dem Startpunkt, definiert. Auf diese Weise wurde eine Fläche zwischen dem Signal und der Basislinie eindeutig definiert.
4. Nach erfolgter Flächenintegration mittels der Software Calisto Processing und Data Acquisition (v.1.12) erfolgte eine Normierung auf das verwendete TS-Gewicht bzw. oTS-Gewicht der untersuchten Probe. Gemäß der

¹⁶Aus messtechnischen Gründen muss hier die Vereinfachung hingenommen werden, dass in der Abkühlphase keine Reaktionswärme erfasst werden kann.

Definitionen (vgl. Anhang 6.3) wurde ΔU_R in $\text{J g}_{\text{TS}}^{-1}$ oder $\text{J g}_{\text{daf}}^{-1}$ angegeben.

5. ΔU_R wurde entsprechend dieser Vorgabe für jeden Versuch bestimmt. Die Einzelwerte aus Doppelbestimmungen wurden anschließend arithmetisch gemittelt. Als Fehler wird der Größtfehler abgeschätzt.

Die Bestimmung von ΔU_R ist exemplarisch in Abbildung 3.10 b) dargestellt. Gemäß der Vorgaben lag der endotherme Peak des Phasenübergangs von Wasser innerhalb der Integrationsgrenzen. Da gezeigt werden konnte, dass der Einfluss des sogenannten 'Wasserpeaks' auf die ermittelte Gesamtfläche unter 0,3 % liegt, konnte dieser Einfluss vernachlässigt werden.

3.5 Experimente zur Thermodynamik der HTC

Unter Verwendung der entwickelten Methode an der Wärmestrom-DSC sollte a) der temperaturabhängige Verlauf und die Menge der gebildeten Wärme während der HTC von LPM gemessen, b) über Abschätzungen berechnet und c) mit Referenzbiomassen verglichen werden. Abschließend sollte die Reaktionswärme von LPM nachgestellt werden (d).

3.5.1 Übersicht durchgeführter Versuchsreihen

Während für die Arbeitsziele a) und b) die Versuche aus der Methodenentwicklung verwendet wurden, wurden für die Untersuchungen c) bis d) zusätzliche Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die zugrundeliegende Versuchsdurchführung (Einwaage, Heizrate, etc.) identisch mit der entwickelten Methode war. Aus allen durchgeführten Versuchen wurden jeweils die Wärmestromprofile und Reaktionswärmen ausgewertet. Darüber hinaus wurden die unter Kapitel 3.1 genannten Analysen an Edukten und Produkten durchgeführt.

Untersuchung von Referenzbiomassen

Es wurden Versuche mit realen Biomassen und Biomasse-Modellkomponenten gemäß der Differenzierung aus Kapitel 3.2 durchgeführt.

- **Untersuchung realer Referenzbiomasse:** Neben dem Landschaftspflegematerial wurden drei weitere reale Biomassen, nämlich Rotbuchenlaub (EB), Schilf (RE) und Rübenblatt (BL) untersucht.

- **Untersuchung von Biomasse-Modellkomponenten:** Es wurden drei unterschiedliche Modellkomponenten, nämlich Cellulose (CEL), Lignin (LIG) und D-(+)-Xylose (XYL) untersucht, wobei Xylose gemäß der Untersuchungen von [128] als Ersatzstoff für Hemicellulose eingesetzt wurde. Details der verwendeten Ausgangsmaterialien sind in der Chemikalienliste (s. Tabelle 6.5) zusammengefasst.

Experimente zum Nachstellen des LPM

Auf Grundlage der zuvor durchgeführten Versuche mit Referenzbiomassen sollte das Wärmeprofil und die Reaktionswärme des Landschaftspflegematerials nachgestellt werden. Auf diese Weise sollte auf der einen Seite das Prozessverständnis im Hinblick auf die Entstehung der Reaktionswärme, auf der anderen Seite eine Möglichkeit geschaffen werden, bei der die Reaktionswärme bzw. die Wärmeprofile ohne eigenständige Messungen vorhergesagt werden können. Vor diesem Ziel wurden zwei unterschiedliche Ansätze getestet, um LPM nachzustellen.

- **Ansatz I – Synthetische Biomasse:** In diesem ersten Ansatz wurde das LPM nachgestellt, indem Biomasse-Modellkomponenten in unterschiedlichen Verhältnissen miteinander gemischt wurden. Auf diese Weise wurde ein Feststoffgemisch erzeugt, welches in seiner Zusammensetzung dem LPM als Ausgangsbiomasse möglichst ähnlich sein sollte. Die Herstellung dieser synthetischen Biomasse erfolgte unter der Annahme, dass die verwendeten Einzelkomponenten (Lignin, Cellulose und Xylose) vergleichbar mit den Bestandteilen der echten Biomasse sind – auch wenn Xylose sich als Monomer deutlich von nativen Hemicellulosen (Polysaccharid) unterscheidet. Insgesamt wurden zwei unterschiedliche Gemische jeweils in Duplikaten hergestellt, um a) den Wärmestrom von LPM zu simulieren und b) den Einfluss von Lignin und Proteinen in der Biomasse zu untersuchen.¹⁷
 - **Gemisch 1:** Cellulose (31,1 Gew.-%) und Hemicellulose (Xylose 21,2 Gew.-%) wurden jeweils im gemessenen Massenanteil von LPM eingesetzt. Da in diesem ersten synthetischen Gemisch keine Protei-

¹⁷Lignin und Proteine stellen bei den durchgeführten Analysen die Komponenten mit den größten Ungenauigkeiten in den Massenanteilen innerhalb der Biomasse dar.

ne eingesetzt wurden, wurde der Anteil von Lignin auf 44,6 Gew.-% erhöht. Dies geschah vor dem Hintergrund, dass Lignin als relativ inerte Substanz beschrieben wurde [38, 85].

- **Gemisch 2:** In diesem Gemisch wurden 10,4 Gew.-% Protein verwendet. Gleichzeitig wurde der Ligningehalt auf 20,5 Gew.-% reduziert. Dies ist im dem Vergleich zu Daten aus der Literatur (s. Tabelle 3.2) eine realistische Größe für den Ligningehalt in LPM. Darüber hinaus wurden die Gehalte von Cellulose (34,4 Gew.-%) und Hemicellulose (Xylose 31,2 Gew.-%) erhöht.

Der Aschegehalt wurde für beide Gemische jeweils auf 3,2 Gew.-% festgesetzt. Eingesetzt wurde Asche, welche durch ein Verglühen von LPM bei 550 °C gemäß DIN 14775-2004-11 hergestellt wurde.

- **Ansatz II – Virtuelle Biomasse:** In diesem zweiten Ansatz wurde kein realer Versuch an dem DSC mit Biomasse durchgeführt. Stattdessen wurde ein virtuelles Signal aus den zuvor aufgenommenen Messungen von Modellkomponenten erstellt. Für diese theoretische Berechnung wurde ein Wärmestromsignal C_{calc} berechnet, indem der Wärmestrom von Cellulose C_{CEL} , Xylose C_{XYL} (als Ersatz für Hemicellulose) und Lignin C_{LIG} in dem verwendeten Verhältnis von Gemisch 1 aus dem ersten Ansatz summiert wurden.

$$\begin{aligned} C_{\text{calc}} = & \quad 0.311 \cdot C_{\text{CEL}} \\ & + 0.211 \cdot C_{\text{XYL}} \\ & + 0.446 \cdot C_{\text{LIG}} \end{aligned} \tag{3.13}$$

Da das Gemisch 2 aus dem ersten Ansatz Proteine enthält und für Proteine kein eigenständiges Signal vorliegt¹⁸, konnte Gemisch 2 an dieser Stelle nicht verwendet werden. Um eine Vergleichbarkeit zu den realen Messungen zu gewährleisten, wurde das durch die Addition generierte Signal C_{calc} auf die gleiche Weise ausgewertet.

¹⁸Aufgrund der thermischen Instabilität konnten die verwendeten Proteine nicht auf den TS-Gehalt oder oTS-Gehalt analysiert werden.

4. *Ergebnisse und Diskussion*

Die experimentellen Ergebnisse werden im Folgenden gemäß der Abbildung 4.1 in vier Unterkapiteln betrachtet. Zunächst sollen die wesentlichen Charakteristika der HTC von LPM dargestellt werden, welche die Grundlage für die Entwicklung eines Reaktionsmodells und einer stöchiometrischen Bilanzierung bilden. Auf dieser Datenbasis erfolgen auf der einen Seite kinetische Betrachtungen der Dehydratisierung auf der anderen Seite thermodynamische Untersuchungen. Abschließend sollen die jeweiligen Teilergebnisse miteinander kombiniert werden und auf diese Weise zum Prozessverständnis der HTC von LPM beitragen.

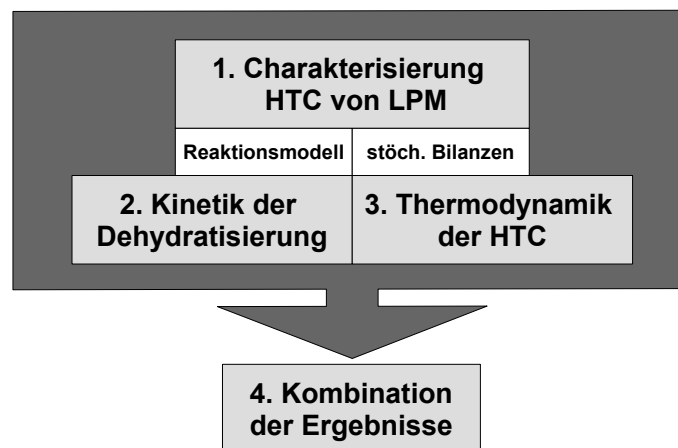


Abbildung 4.1: Graphische Darstellung der Struktur von Kapitel 4: Ergebnisse und Diskussion.

4.1 HTC von LPM

In diesem Kapitel stehen die Produkte der Hydrothermalen Carbonisierung von Landschaftspflegematerial (LPM) im Fokus. Auf Grundlage der durchgeführten Experimente in einem 1 l Laborreaktor und der durchgeführten Analysen von Edukten und Produkten wird auf diese Weise der Prozess der Carbonisierung charakterisiert. Dadurch sollen die wesentlichen Veränderungen während der Carbonisierung in den Feststoffen, Flüssigphasen und Gasphasen aufgezeigt werden, sodass ein Reaktionsmodell für die HTC von LPM entwickelt werden kann. Dieses stellt für die weiteren Arbeiten die Grundlage für eine Bilanzierung und die kinetische Beschreibung der Dehydratisierung dar. Darüber hinaus bildet das Reaktionsmodell die wissenschaftliche Datenbasis für die thermodynamischen Untersuchungen der HTC von LPM in dieser Arbeit.

4.1.1 Charakterisierung der Reaktion

Bereits optisch können Unterschiede in der Beschaffenheit der festen, getrockneten und homogenisierten Produkte (Kohle) als auch der Flüssigphase ausgemacht werden (s. Abbildung 4.2). Mit zunehmender Reaktionsintensität (Reaktionszeit und Temperatur) wird die Kohle dunkler, die Flüssigphase wird dagegen heller.

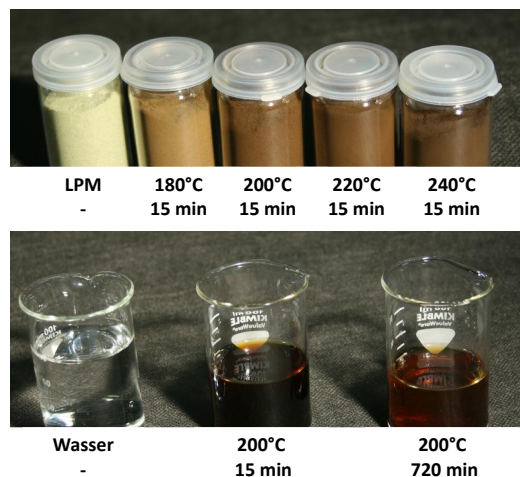


Abbildung 4.2: Optische Unterschiede in produzierten HTC-Kohlen und Flüssigphasen.

Da diese Eindrücke subjektiv sind, sollen im Folgenden zentrale Ergebnisse durchgeführter Analysen dargestellt werden, um die HTC von LPM anhand der drei Produktphasen HTC-Kohle, Flüssigphase und Gasphase genauer zu charakterisieren.

HTC-Kohle

Wie aus Abbildung 4.2 ersichtlich wird, nimmt mit Zunahme der Reaktionsintensität die Kohle einen dunkleren, tiefbraunen Farbton an und wird der Farbe von fossiler Kohle oder Ruß (schwarz) ähnlicher. Diese optische Beobachtung soll am Beispiel der Änderungen a) der elementaren Zusammensetzung, b) des Brennwertes (HHV) und c) der Feststoffausbeute spezifiziert werden. Dabei handelt es sich jeweils um Parameter, die sich gemäß der Beschreibungen aus Kapitel 2.2.5 mit zunehmender Reaktionsintensität verändern [14].

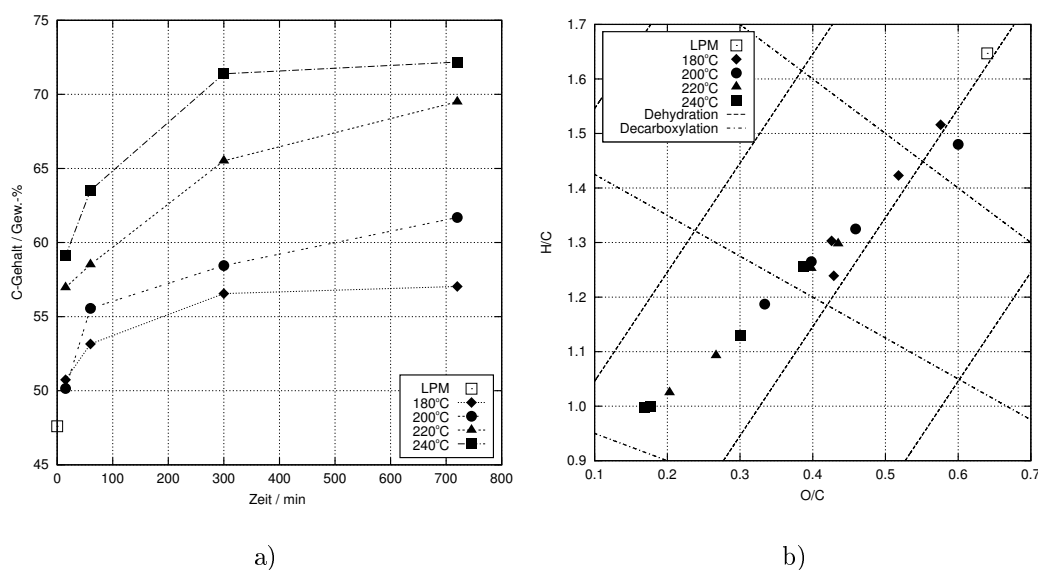


Abbildung 4.3: Charakterisierung der HTC von LPM. Umgesetzt wurden jeweils 60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%. a) Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes der Kohle und b) Entwicklung des H/C und O/C Verhältnisses in einem Van Krevelen-Diagramm.

a) Änderungen der elementaren Zusammensetzung: Entsprechend der Abbildung 4.3 a) nimmt der Kohlenstoffgehalt von LPM (47,6 Gew.-%) mit zunehmender Reaktionsintensität zu. Die größten Änderungen sind in den ersten 300 Minuten zu erkennen. Nach 720 Minuten wird bei einer Temperatur von

240 °C, entsprechend der Erwartungen, der höchste C-Gehalt (72,2 Gew.-%) erhalten. In der Darstellung des Van Krevelen-Diagramms wird darüber hinaus deutlich, dass sich die Produkte ausgehend von dem LPM auf nahezu einer Geraden von rechts oben nach links unten innerhalb des Diagramms – entlang der Dehydrationsroute – anordnen. Die Anordnung innerhalb einer Temperaturreihe folgt dabei jeweils der Reaktionszeit. Dies bedeutet, dass innerhalb einer Temperaturreihe mit zunehmender Reaktionszeit (15; 60; 300 und 720 min) sowohl das H/C als auch das O/C Verhältnis abnehmen, sodass der unterste Messpunkt in einer Temperaturreihe einer Reaktionszeit von 720 min entspricht. Insgesamt liegen die untersten vier Punkte im Übergangsbereich von Braunkohle zu sogenannter Fettkohle (engl.: bituminous coal) [129]. Die übrigen Produkte befinden sich auf dem Reifungspfad zwischen Lignin und Braunkohle (s. auch Abbildung 2.7).

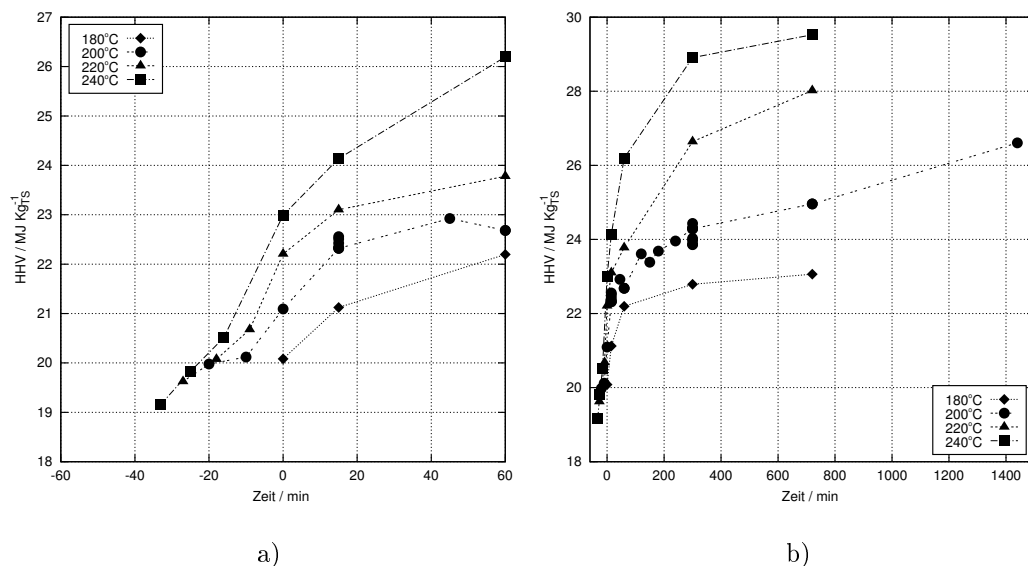


Abbildung 4.4: Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung des Brennwertes der Kohle. Umgesetzt wurden jeweils 60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%. Darstellung des Brennwertes (HHV) für a) die Aufheizphase und den Beginn der isothermen Reaktionsführung sowie b) die gesamte Reaktionszeit.

b) Änderungen des Brennwertes (HHV): Analog zu der gezeigten Zunahme des C-Gehaltes von LPM und der Abnahme des Sauerstoffgehaltes (ersichtlich im Van Krevelen-Diagramm) nimmt der Brennwert mit steigender Reaktionsintensität zu (s. Abbildung 4.4). Von etwa $19 \text{ MJ kg}_{\text{TS}}^{-1}$ (LPM) nimmt der HHV bereits in der Aufheizphase (s. Abbildung 4.4 a)) um bis zu $4 \text{ MJ kg}_{\text{TS}}^{-1}$

(240 °C, 0 min) zu. Im weiteren Verlauf der isothermen Reaktionsführung steigt der HHV weiter an, sodass dieser nach 720 min um insgesamt $10 \text{ MJ kg}_{\text{TS}}^{-1}$ erhöht ist.

Es wird deutlich, dass bei der HTC von LPM bereits in der Aufheizphase wichtige Reaktionen auftreten, welche am Beispiel der 240 °C Versuchsreihe bereits 40 % der bis 720 min maximal möglichen Brennwertsteigerung hervorrufen. Darüber hinaus zeigen die in Abbildung 4.4 dargestellten Versuche zur Reproduzierbarkeit der Carbonisierungen, dass aufgrund der geringen Abweichungen¹⁹ mögliche Fehler im Verlauf der Brennwertentwicklung vernachlässigt werden können.

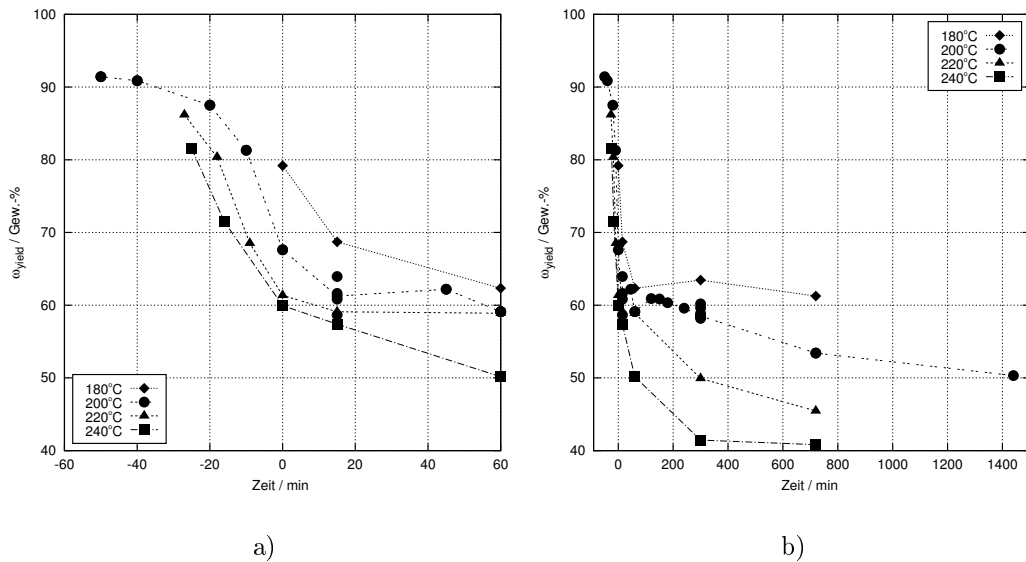


Abbildung 4.5: Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung der Feststoffausbeute ω_{yield} . Umgesetzt wurden jeweils 60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%. Darstellung von ω_{yield} für a) die Aufheizphase und den Beginn der isothermen Reaktionsführung sowie b) die gesamte Reaktionszeit.

c) Änderungen der Feststoffausbeute: Entgegen der Zunahme des C-Gehaltes und des Brennwertes nimmt die Feststoffausbeute ω_{yield} mit zunehmender Reaktionszeit und Temperatur ab (s. Abbildung 4.5). Insbesondere in der Aufheizphase ist diese Abnahme besonders stark ausgeprägt (Abnahme auf ca. 60 Gew.-%) und könnte auf die Hydrolyse und den Aufschluss des Landschaftspflegematerials hinweisen. Ab ca. 300 min stagniert die Abnahme,

¹⁹Für sechs reproduzierte Versuche (200 °C; 15 min) lag $\sigma < 0,1 \text{ MJ kg}_{\text{TS}}^{-1}$.

sodass je nach Reaktionstemperatur nach 720 min zwischen 40 Gew.-% (240 °C) und 65 Gew.-% (180 °C) TS-Feststoffausbeuten erzielt werden.

Zusammenfassung Kohle: Insgesamt entsprechen die aufgezeigten Änderungen in der elementaren Zusammensetzung, dem Brennwert und der Feststoffausbeute der Kohle den Beschreibungen in der Literatur (vgl. Kapitel 2.2). Demnach haben Reaktionszeit und Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Stärke der Carbonisierung [13, 14, 74, u. a.]. Besonders auffällig ist an den dargestellten Ergebnissen, dass der Beginn der Reaktionen in der Aufheizphase zu finden ist und bereits dort die Zusammensetzung des verwendeten LPM stark verändert wird. Gemäß dem dargestellten Reaktionsnetzwerk (s. Kapitel 2.2.5) sind in der Aufheizphase insbesondere Reaktionen der Hydrolyse zu erwarten, sodass sich in dieser Anfangsphase die Zusammensetzung der Flüssigphase vermutlich stark ändert. Dies soll im Folgenden betrachtet werden.

Flüssigphase

Die Flüssigphase der HTC ist eine bräunliche Flüssigkeit (s. Abbildung 4.2), die einen aromatischen Geruch besitzt. Direkt nach der Phasentrennung ist die Flüssigphase frei von Partikeln und einem Oberflächenbelag. Je nach Standzeit ist jedoch eine Filmbildung auf der Oberfläche, sowie eine Bildung von Partikeln zu beobachten. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass die Flüssigphase mit gelösten Komponenten angereichert ist, welche sich mit der Zeit verändern können.

Im Folgenden soll die durch die HTC von LPM entstehende Flüssigphase charakterisiert werden. In diesem Zusammenhang soll auf die Änderungen a) der Trockenrückstände der Flüssigphase, b) des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) und c) des pH-Wertes eingegangen werden.

a) Änderungen im Trockenrückstand: Der Trockenrückstand umfasst jene gelösten organischen und anorganischen Komponenten in der Flüssigphase, welche sich bei 105 °C nicht verflüchtigen und somit als Rückstand zurück bleiben. In Abbildung 4.6 ist die Konzentration des Rückstandes in g l^{-1} für die Anfangsphase a) und die gesamten Zeitreihen b) dargestellt. Übereinstimmend mit den Beobachtungen einer abnehmenden Feststoffausbeute innerhalb

der Aufheizphase, nimmt die Konzentration des Trockenrückstandes zunächst zu. Abhängig von der isothermen Zieltemperatur (und damit der Heizrate) stellt sich die höchste Konzentration des Trockenrückstandes zu unterschiedlichen Zeiten ein. Für die 200 °C, 220 °C und 240 °C Versuchsreihen liegt der

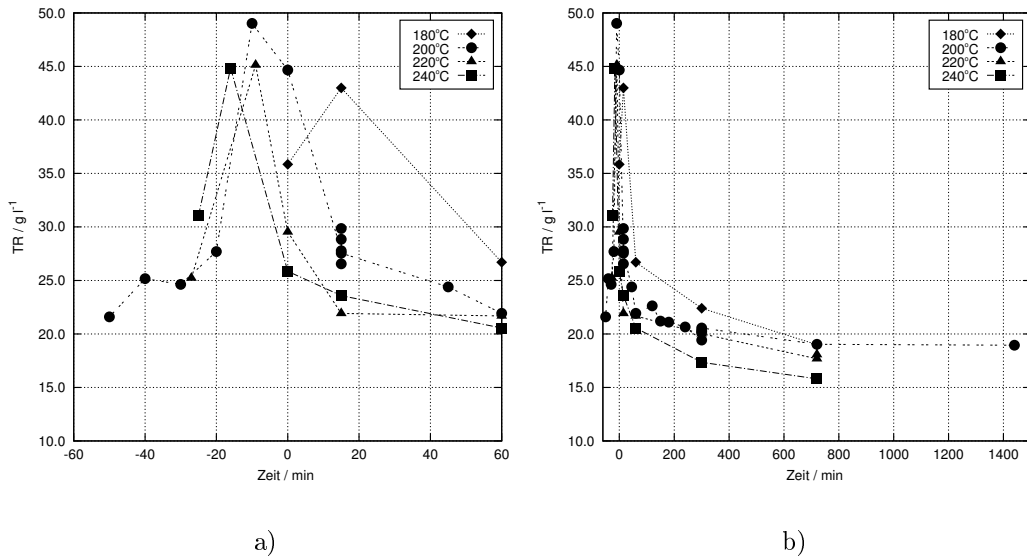


Abbildung 4.6: Zeit- und temperaturabhängige Unterschiede im Trockenrückstand TR der Flüssigphase. Umgesetzt wurden jeweils 60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%. Darstellung von TR für a) die Aufheizphase und den Beginn der isothermen Reaktionsführung sowie b) die gesamte Reaktionszeit.

maximale TR-Gehalt jeweils in der Aufheizphase im Bereich zwischen 180 und 200 °C vor dem Erreichen der isothermen Zieltemperatur. In der 180 °C Reihe wird der maximale Gehalt des Trockenrückstandes erst nach ca. 15 min Haltezeit erreicht. Der maximale Wert für den TR-Gehalt liegt unabhängig von dem Zeitpunkt für alle Versuchsreihen in einem Bereich um $(45 \pm 4) \text{ g l}^{-1}$. Im weiteren isothermen Verlauf nimmt die Konzentration des Trockenrückstandes jedoch wieder ab, liegt jedoch auch nach 1440 min (200 °C) noch bei etwa 20 g l^{-1} . Auch für die übrigen Temperaturen ist nach 720 min kein Rückgang unter 15 g l^{-1} zu beobachten. Dies bedeutet, dass nahezu unabhängig von der Reaktionszeit und -temperatur der TR-Gehalt in der Flüssigphase erhöht bleibt und auf diese Weise einen Verlust in Form von Nebenprodukten darstellt. Dies entspricht Beschreibungen aus der Literatur [14, 48, 55, u. a.]. Abhängig von dem jeweiligen Nutzungskonzept einer HTC-Anlage kann sowohl eine stoffliche oder energetische Nutzung als auch eine Entsorgung der Flüssig-

phase angestrebt werden. Insbesondere für eine Entsorgung der Flüssigphase ist die CSB-Belastung (Chemischer Sauerstoffbedarf) und die Abbaubarkeit der enthaltenen Komponenten von Bedeutung.

b) Änderungen im chemischen Sauerstoffbedarf: Der CSB-Gehalt der Flüssigphase ist ein wichtiger Parameter für die Beurteilung der Abbaubarkeit von Abwasser. Er gibt die benötigte Sauerstoffmenge an, welche für eine vollständige chemische Oxidation der in der Flüssigphase enthaltenen Komponenten erforderlich ist. Ähnlich dem TR-Gehalt handelt es sich um einen

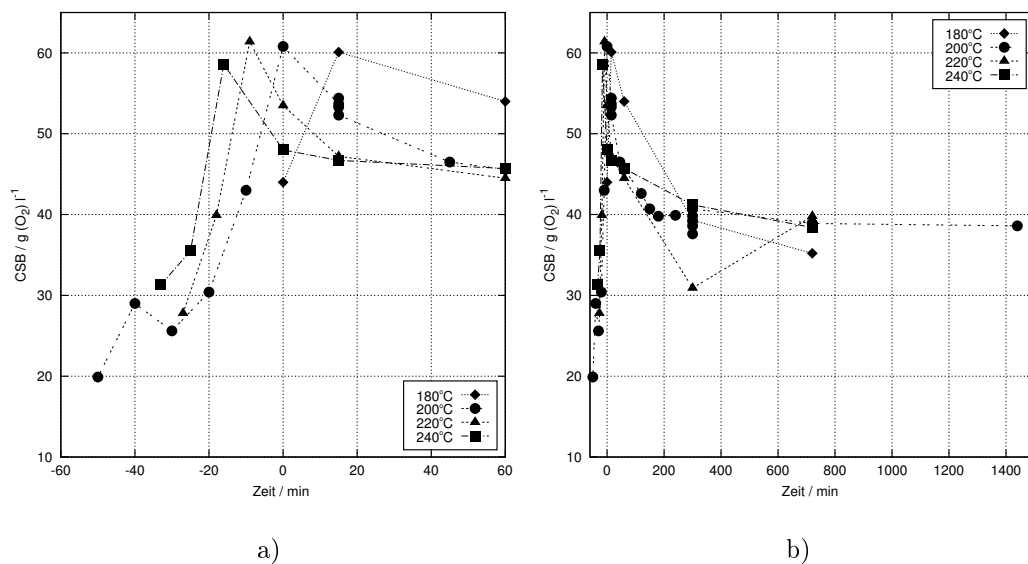


Abbildung 4.7: Zeit- und temperaturabhängige Unterschiede im chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) der Flüssigphase. Umgesetzt wurden jeweils 60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%. Darstellung der CSB-Werte für a) die Aufheizphase und den Beginn der isothermen Reaktionsführung sowie b) die gesamte Reaktionszeit.

Summenparameter, da nicht zwischen Einzelkomponenten der Flüssigphase differenziert wird. Im Gegensatz zu der Bestimmung des TR-Gehaltes wird der CSB-Gehalt direkt aus der Flüssigphase bestimmt (ohne vorhergehende Trocknung). Auf diese Weise werden auch volatile Komponenten berücksichtigt, die bei einer Trocknung zur Bestimmung des TR-Gehaltes entweichen. Während der TR-Gehalt eine Aussage über die Gesamtmasse der gelösten nicht-volatilen Komponenten ermöglicht, liefert der CSB-Gehalt Informationen über die Abbaubarkeit der Komponenten und ist häufig die Berechnungsgrundlage für die

zu entrichtenden Beträge in der Abwasserreinigung.²⁰ In Abbildung 4.7 ist der CSB-Gehalt a) in der Anfangsphase und b) über die gesamte Reaktionszeit aufgeführt. Insgesamt ähnelt der Verlauf des CSB-Gehaltes dem Verlauf des Trockenrückstandes, welcher durch einen starken Anstieg in der Aufheizphase und eine Reduktion der Messwerte in der isothermen Phase gekennzeichnet ist. Auffällig ist, dass der CSB-Gehalt auch nach 1440 min noch im Bereich um $40 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$ liegt und damit auf ein sehr stark belastetes Abwasser hinweist. Damit zeigen die bisherigen Ergebnisse, dass während der HTC zunächst der Anteil löslicher Komponenten im Prozesswasser zunimmt, im weiteren Verlauf der Anteil jedoch wieder abnimmt, wobei das Prozesswasser selbst nach 1440 min noch einen hohen Gehalt an gelösten Komponenten aufweist. Dies entspricht den Beschreibungen aus der Literatur [110] bzw. Kapitel 2.2.5 und ist u. a. auf die Löslichkeitseigenschaften des Wassers (s. Kapitel 2.1 zurückzuführen).

c) Änderungen im pH-Wert: Um die Änderungen in der Flüssigphase zu spezifizieren, wurde jeweils der pH-Wert in der erhaltenen Flüssigphase gemessen. In der Eduktsuspension lag der pH-Wert bei etwa 5,5. Abhängig von der Reaktionszeit und -temperatur lag der pH-Wert nach beendeter Reaktion zwischen 3,5 und 4,5. Für die 200 °C Versuchsreihe sind die Entwicklung des pH-Wertes und die gemessenen Konzentrationen organischer Säuren in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass der pH-Wert ausgehend von dem Wert der Biomassesuspension (5,5) bereits in der Aufheizphase auf einen Wert unter pH 4 sinkt. Mit dem Erreichen der isothermen Haltephase endet die Abnahme des pH-Wertes und der pH-Wert steigt auf etwa 4,3 wieder an. Analog zu dem Abfall des pH-Wertes nehmen die Konzentrationen der organischen Säuren zu und nach dem Erreichen der isothermen Temperatur von 200 °C langsam wieder ab. Insgesamt fallen die Absenkung des pH-Wertes und die Bildung organischer Säuren in den gleichen zeitlichen Bereich der Versuchsdurchführung (Aufheizphase) wie die Zunahme der CSB-Belastung und des Trockenrückstandes. Dies spricht dafür, dass die Reaktionen der Hydrolyse und die Bildung der organischen Säuren nahezu zeitgleich stattfinden.

²⁰ Als Beispiel kann die Berechnungsgrundlage der Stadt Münster dienen:
<http://www.stadt-muenster.de/recht/ortsrecht/satzungen/detailansicht/satzungsnummer/66011.html>; letzter Zugriff am 14.12.2015.

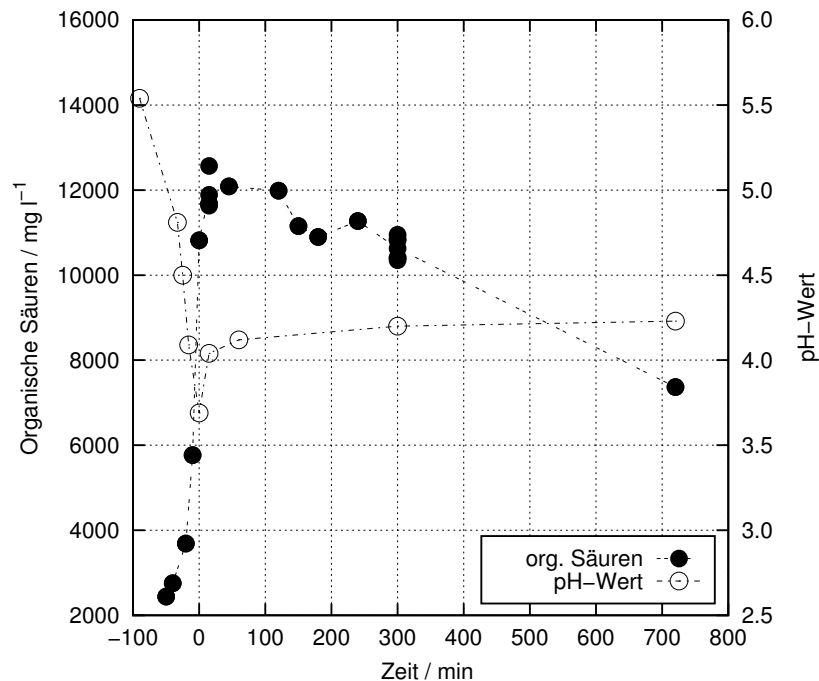


Abbildung 4.8: Zeitabhängige Unterschiede im pH-Wert und dem Gehalt organischer Säuren in der Flüssigphase. Umgesetzt wurden jeweils 60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%.

Zusammenfassung Flüssigphase: Die dargestellten Eigenschaften der Flüssigphase bestätigen bisherige Ergebnisse bei der Betrachtung der Kohle: Bereits während der Aufheizphase findet die Hydrolyse des LPM statt, wobei sich in der Flüssigphase gelöste Komponenten bilden. Diese reagieren u. a. zu organischen Säuren weiter, welche im weiteren Verlauf der HTC zum Teil wieder abgebaut werden. Analog zu den gebildeten Produkten der HTC ändert sich der pH-Wert der Flüssigphase.

Gasphase

Eine Gasbildung während der HTC ist insbesondere dadurch zu erkennen, dass während der Versuchsdurchführung der Druck im Reaktor den Antoinedruck übersteigt (s. Abbildung 6.1) und nach der Versuchsdurchführung und einem Abkühlen auf Raumtemperatur ein Restdruck in dem Reaktor vorliegt. Im

Folgenden soll a) auf das Gasvolumen, b) auf das entstandene CO_2 -Volumen und c) auf das CH_4 -Volumen eingegangen werden.

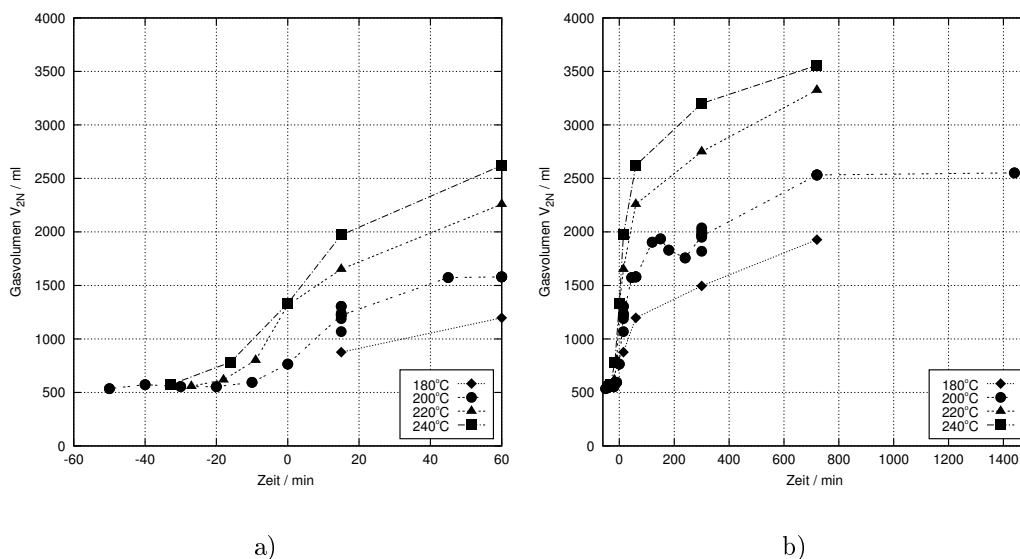


Abbildung 4.9: Zeit- und temperaturabhängige Unterschiede des auf Standardbedingungen normierten Gasvolumens V_{2N} , welches auf Grundlage einer Berechnung während der HTC entstanden ist (s. Kapitel 3.1.3). Umgesetzt wurden jeweils 60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%. Darstellung von V_{2N} für a) die Aufheizphase und den Beginn der isothermen Reaktionsführung sowie b) die gesamte Reaktionszeit.

a) Gesamt-Gasvolumen: Um die entstehende Gasmenge abzuschätzen, wurde eine entsprechende Methode entwickelt (s. Kapitel 3.1.3), sodass über den Restdruck und den Füllstand im Reaktor für die jeweiligen Versuche das Gasvolumen im Reaktor bestimmt werden konnte. Die auf Standardbedingungen normierten Volumen V_{2N} sind für die vier betrachteten Versuchsreihen in Abbildung 4.9 für die Anfangsphase (a) und die gesamte Versuchsdauer (b) dargestellt.²¹ Es ist zu erkennen, dass innerhalb der ersten 15 min der Aufheizphase das Volumen nahezu konstant bei etwa 550 ml liegt. Bei diesem Volumen handelt es sich jeweils um den Gasraum V_1 in dem Reaktor, der sich gemäß Gleichung 3.7 ergibt. Dieser ergibt sich für den Fall, dass kein Überdruck nach dem jeweiligen Versuchsende in dem Reaktor vorliegt, also kein zusätzliches Gas entstanden ist.

²¹Für die dargestellten Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass in Wasser gelöste Gase (z. B. CO_2) nicht erfasst wurden und somit vernachlässigt werden. Auch stellt V_{2N} ein hypothetisches Gasvolumen dar, da das reale Volumen im Reaktor für alle Versuche konstant blieb und sich jeweils nur Unterschiede im Druck ergeben haben.

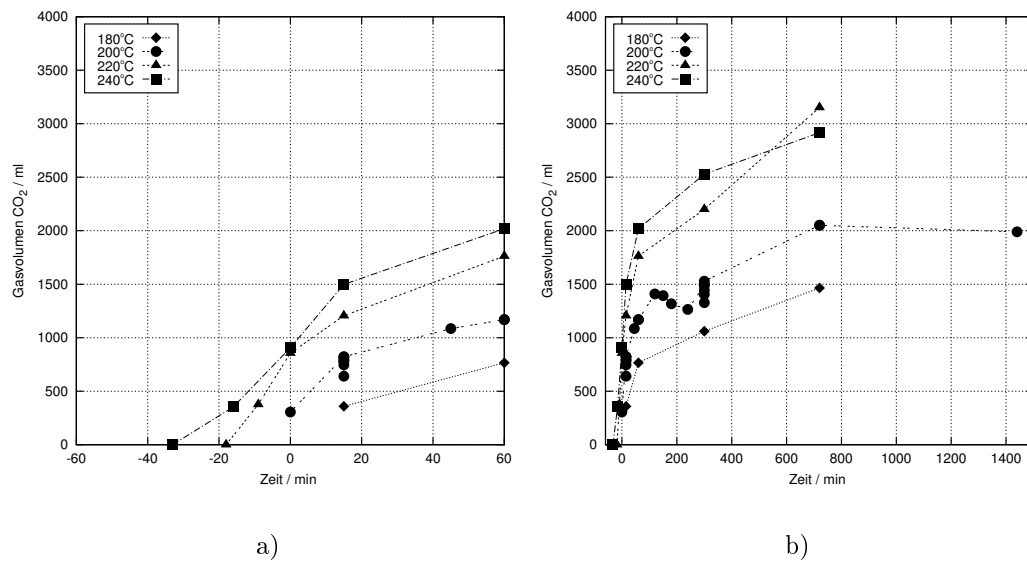


Abbildung 4.10: Zeit- und temperaturabhängige Unterschiede des gebildeten CO_2 -Volumens als Teilvolumen des auf Standardbedingungen normierten gesamten Gasvolumens V_{2N} . Umgesetzt wurden jeweils 60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%. Darstellung des CO_2 -Volumens für a) die Aufheizphase und den Beginn der isothermen Reaktionsführung sowie b) die gesamte Reaktionszeit.

Im weiteren Verlauf der Aufheizphase ist jedoch zu erkennen, dass sich abhängig von der Heizrate (bzw. der isothermen Reaktionstemperatur) jeweils ab einer Temperatur von 160 °C Gas bildet. Während bei der niedrigsten Temperatur (180 °C) das Gasvolumen innerhalb von 720 min nur langsam auf ca. 2000 ml ansteigt, ist die Zunahme des Gasvolumens für höhere Reaktionstemperaturen (insbesondere 240 °C) auf bis zu 3500 ml deutlich stärker. Der Langzeitversuch von 1440 min bei 200 °C zeigt, dass eine Verdoppelung der Haltezeit sich nur geringfügig auf die weitere Zunahme des Gasvolumens auswirkt.

b) CO_2 -Volumen: Neben der Gasmenge wurde auch der Anteil von CO_2 in der Gasphase bestimmt und auf das Gesamtvolumen V_{2N} übertragen. Die Ergebnisse für das jeweils entstandene CO_2 -Volumen sind in Abbildung 4.10 zusammengefasst. Vor dem Hintergrund, dass für die Gasanalyse eine ausreichende Gasmenge zur Verfügung stehen musste, konnten die ersten Gasvolumen um -20 min in Abbildung 4.9 nicht analysiert werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass ab etwa 160 °C CO_2 gebildet wird. Das CO_2 Volumen nimmt mit der Reaktionszeit und -temperatur zu. Im Bezug auf das Gesamtvolumen

(abzüglich des anfänglichen Gasvolumens V_1 über der Suspension) zeigen die Ergebnisse, dass überwiegend CO_2 gebildet wird. Inwieweit der erhöhte Wert von CO_2 nach 720 min bei 220 °C auf einen Messfehler oder eine tatsächliche Änderungen in den Verhältnissen zurückzuführen ist, kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Aus diesem Grund wird u. a. im Folgenden das entstandene CH_4 -Volumen betrachtet.

c) CH_4 -Volumen: Als weiterer Bestandteil des entstandenen Gases wurde der Anteil von Methan bestimmt und auf V_{2N} übertragen. Die ermittelten Volumen sind in Abbildung 4.11 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere während der Anfangsphase (a) nur sehr wenig Methan gebildet wird (< 35 ml), wobei dort bereits zu erkennen ist, dass eine Temperatur von ca. 240 °C die Methanbildung fördert. Im weiteren Verlauf der Temperaturreihen wird ersichtlich, dass bei der Umsetzung von 60 g Landschaftspflegematerial bei Prozessparametern < 720 min und < 220 °C weniger als 50 ml Methan entstehen. Bei verschärften Bedingungen und Temperaturen um 240 °C nimmt die Methanbildung rapide zu, sodass nach 720 min etwa 225 ml CH_4 vorliegen. Dieser Wert übersteigt die nach 1440 min und 200 °C gebildete Methanmenge annähernd um den Faktor 10.

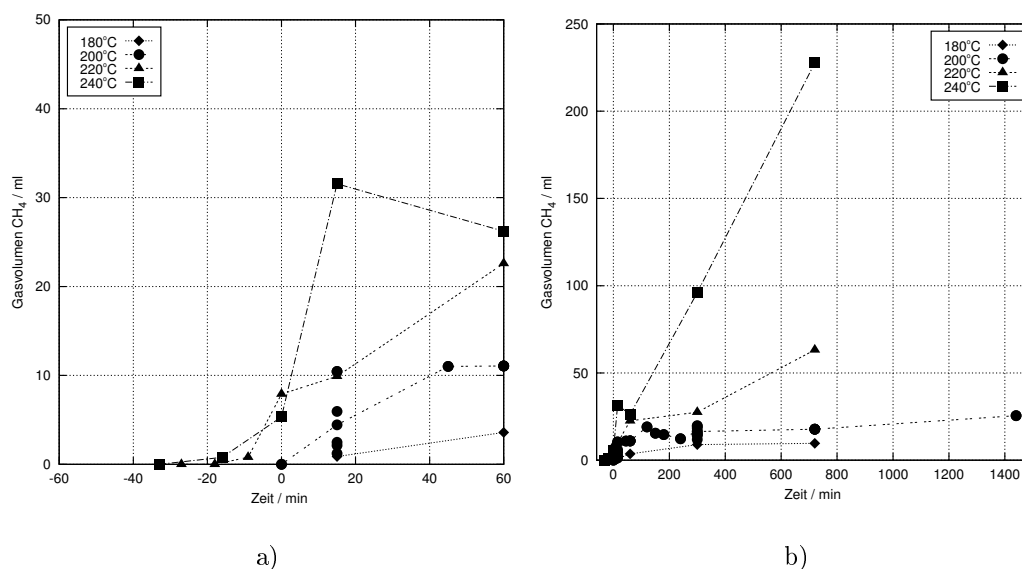


Abbildung 4.11: Zeit- und temperaturabhängige Unterschiede des gebildeten CH_4 -Volumens als Teilvolumen des auf Standardbedingungen normierten gesamten Gasvolumens V_{2N} . Umgesetzt wurden jeweils 60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%. Darstellung des CH_4 -Volumens für a) die Aufheizphase und den Beginn der isothermen Reaktionsführung sowie b) die gesamte Reaktionszeit.

Zusammenfassung Gasphase: Durch die Charakterisierung der entstehenden Gasphase konnte gezeigt werden, dass die Gasbildung bereits ab ca. 160 °C in der Aufheizphase beginnt und dass der größte Anteil der Gasphase aus CO₂ besteht, während Methan nur einen geringen Anteil ausmacht. Abhängig von den Prozessparametern nimmt das entstandene Gasvolumen des Methans mit Temperaturen um 240 °C und Reaktionszeiten > 720 min stark zu. Diese Unterschiede in der Bildung von Methan in Abhängigkeit von den Prozessparametern sind a) wichtig im Bezug auf die Auslegung von HTC-Anlagen hinsichtlich der Grenzwerte des Explosionsschutzes und b) für die energetische Bilanzierung und Abschätzung der Reaktionswärme der HTC (s. Kapitel 4.3.2).

Die Charakterisierung als Grundlage für eine Modellbildung

In diesem Kapitel ist aufgezeigt worden, wie sich ausgehend von dem eingesetzten Landschaftspflegematerial die zentralen Eigenschaften der drei Produktphasen (Kohle, Prozesswasser und Gas) durch die HTC verändern und welchen Einfluss Temperatur und Haltezeit auf den Prozess nehmen. Für eine Modellierung bzw. kinetische Beschreibung dieses Prozesses sind jedoch Vereinfachungen erforderlich. Eine Möglichkeit ist es, in sogenannten Reaktionsmodellen die wichtigsten charakteristischen Reaktionen des Prozesses zusammenzufassen. Aus der Literatur (s. Kapitel 2.3) sind hierzu unterschiedliche Modelle und kinetische Ansätze bekannt. Während in allgemeinen Ansätzen überwiegend übergeordnete Parameter wie z.B. die Feststoffausbeute betrachtet werden, sind in stoffspezifischen analytischen Ansätzen einige wenige Komponenten (z.B. Glucose) des Reaktionsnetzwerkes der HTC erfasst und beschrieben. Beide Ansätze haben für unterschiedliche Anwendungen ihre Vorzüge. Für eine Verknüpfung von kinetischem Modell und thermodynamischer Beschreibung der HTC sind beide Ansätze jedoch wenig zielführend, da die Bildung von Wasser als Hauptquelle der Reaktionswärme [25] nicht berücksichtigt wird. Aus diesem Grund ist in dieser Arbeit ein neues Reaktionsmodell entwickelt worden, welches auf Basis der vorhandenen Daten eine Verknüpfung von Kinetik und Thermodynamik ermöglicht. Im Folgenden soll daher auf die Entwicklung des Reaktionsmodells eingegangen werden.

4.1.2 Entwicklung eines Reaktionsmodells

Grundlage für das Modell sind die dargestellten Ergebnisse aus den Versuchsreihen mit LPM, die Zusammenfassungen der bestehenden Modelle aus der Literatur (s. Kapitel 2.3) und das allgemeine Verständnis des Reaktionsnetzwerkes (s. Kapitel 2.2.5). Im Folgenden werden die zu beschreibenden Charakteristika dargestellt, auf ein Modell übertragen und erläutert.

Durch das Modell zu beschreibende Charakteristika: Vorgaben für das Modell ergeben sich durch vier charakteristische Änderungen in den Produktphasen bzw. den Eigenschaften der Produkte, welche wie folgt definiert und begründet sind:

1. *Bestandteile der Biomasse gehen während der Aufheizphase bis ca. 180 °C in Lösung, sodass der Trockenrückstand und CSB-Gehalt in der Flüssigphase stark ansteigen, während die Feststoffausbeute abnimmt.*

Die Zunahme der gelösten Bestandteile ist auf die Initialreaktion der HTC, die Hydrolyse, zurückzuführen [14, 130]. Gefördert wird dieser Prozess durch die sich ändernden Lösungsmiteileigenschaften des Wassers (vgl. Kapitel 2.1). Nachdem die Hydrolyse erfolgt ist, können an den aufgeschlossenen und gelösten Bestandteilen der Biomasse Folgereaktionen (wie z. B. die Dehydratisierung) stattfinden, sodass Produkte wie HMF, Furfural oder Phenole gebildet werden [75]. Analytisch können weder die aufgeschlossenen Bestandteile der Biomasse, noch die entstehenden Zwischenprodukte der Folge- und Parallelreaktionen vollständig erfasst werden. Daher ist eine kinetische Betrachtung ausgewählter Komponenten (z. B. von Glucose) in der Literatur bislang in stoffspezifischen analytischen Ansätzen erfolgt (s. Kapitel 2.3.3). Eine detaillierte Modellbildung unter Berücksichtigung aller Einzelkomponenten ist nicht möglich.

Um die Beschränkung auf ausgewählte Einzelkomponenten zu umgehen, wird für die Beschreibung der HTC von LPM die Bildung der gelösten und vorwiegend organischen Komponenten unter dem Oberbegriff 'gelöstes organisches Material', kurz DOM (engl.: dissolved organic material), zusammengefasst.

Das DOM stellt im Folgenden die in der Flüssigphase befindlichen Zwischenprodukte als Summenparameter dar, sodass nicht zwischen den Einzelkomponenten des DOM und den sich ändernden Eigenschaften (z. B. pH-Wert) unterschieden werden muss. Somit wird während der Aufheizphase bis etwa 180 °C DOM gebildet, während gleichzeitig die Feststoffausbeute abnimmt.

2. *Während eines weiteren Temperaturanstiegs ($> 180\text{ °C}$) bzw. innerhalb der isothermen Phase nimmt die DOM-Konzentration ab. Gleichzeitig stagniert die Feststoffausbeute.*

Beide Beobachtungen sind auf das beginnende Reaktionsnetzwerk aus nebeneinander ablaufenden Parallel- und Folgereaktionen zurückzuführen, wie es in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Hervorzuheben sind an dieser Stelle Reaktionen der Dehydratisierung, Decarboxylierung und Polymerisierung. Während die beiden erstgenannten Reaktionstypen dazu beitragen, dass das DOM degradiert und weiter gespalten wird, tragen die Polymerisationsreaktionen dazu bei, dass sich u. a. durch Kondensationsreaktionen aus gelösten Biomassefragmenten Makromoleküle bilden, welche nicht länger löslich sind und als Feststoff ausfallen [81].

Insgesamt nimmt auf diese Weise die DOM-Konzentration ab, während neuer Feststoff gebildet wird. Die Bildung des neuen Feststoffes kann den Massenverlust durch die Abspaltung von Wasser und CO_2 soweit kompensieren, dass die Feststoffausbeute stagniert.

3. *Ab ca. 160 °C setzt eine Gasbildung ein, bei welcher vorwiegend CO_2 , aber auch CH_4 gebildet wird.*

Wie bereits unter Punkt 2 erläutert wurde, ist es typisch, dass in Folge der Decarboxylierungsreaktionen Gas gebildet wird. Diese Beobachtung während der HTC von LPM entspricht den allgemeinen Beschreibungen aus der Literatur. Demnach ist bekannt, dass Carboxyl- und Carbonylgruppen ab etwa 150 °C degradieren und CO_2 bzw. CO bilden. Als weitere Quellen für die Bildung von CO_2 werden die Zersetzung gebildeter Ameisensäure oder eine Abspaltung während Kondensationsreaktionen diskutiert [14]. Eine zunehmende Bildung von Methan mit steigender Reaktionsintensität während der HTC von LPM

entspricht ebenfalls den Beschreibungen aus der Literatur. Demnach nimmt insbesondere mit steigenden Temperaturen die Bildung von Methan deutlich zu [14, 131].

4. *Im Verlauf der HTC wird Wasser gebildet.*

Neben den drei aufgeführten Beobachtungen aus der Charakterisierung der HTC von LPM ist eine der zentralen Änderungen in den Eigenschaften des Feststoffes die Abnahme des Sauerstoffgehaltes. Anhand der Änderungen im Van Krevelen-Diagramm (s. Abbildung 4.3) ist zu erkennen, dass die Abnahme des Sauerstoffgehaltes im Wesentlichen auf den Reaktionspfad der Dehydratisierung zurückzuführen ist. Dies ist nicht nur für die Carbonisierung von LPM typisch, sondern entspricht den allgemeinen Beschreibungen aus der Literatur [14, 75, u. a.]. Anders als die Produkte der Hydrolyse (erfassbar als DOM) oder der Decarboxylierung (messbar als CO_2) ist ein messtechnisches Erfassen des gebildeten Wassers in dem gewählten Versuchsaufbau nicht möglich und hat auch in anderen Untersuchungen eine große Schwierigkeit dargestellt. Diese liegt darin begründet, dass auf der einen Seite Wasser im Rahmen der Hydrolyse verbraucht wird, auf der anderen Seite das Wasser in einer wässrigen Lösung gebildet wird, was eine Quantifizierung erschwert [99, 130]. Dies ist auch der Grund dafür, dass an dieser Stelle keine Initialtemperatur für die Bildung von Wasser angegeben werden kann, da diese aus den vorliegenden Ergebnissen nicht adäquat abgelesen werden kann.

Da es sich bei der Dehydratisierung jedoch a) um eine Schlüsselreaktion handelt, welche die hydrophoben Eigenschaften der Kohle und den erhöhten Brennwert prägt [13] und b) für die Exothermie der HTC verantwortlich ist [25], ist ein Erfassen der gebildeten Wassermenge und die Berücksichtigung in einem Reaktionsmodell von großem Interesse.

Art des Reaktionsmodells: Auf Grundlage der beschriebenen vier Vorgaben wurde ein sogenanntes Reifungsmodell für die HTC von LPM entwickelt. Die Art des Modells ist darauf zurückzuführen, dass sich bei einem Erhitzen der wässrigen LPM-Suspension Fragmente der Biomasse im Wasser lösen, so dass 1. DOM entsteht und 2. sich die Struktur, Farbe und die Eigenschaften des Feststoffs verändern. Somit handelt es sich nach einem einmaligen Erhitzen

nicht mehr um das eingesetzte Ausgangsmaterial. Im Unterschied zu den bestehenden Modellen aus der Literatur (s. u. a. Kapitel 2.3) wird in dem Reifungsmodell davon ausgegangen, dass nach einem einmaligen Erhitzen ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) bereits Kohle vorliegt. Diese reift (reagiert) im Netzwerk der HTC-Reaktionen abhängig von der Temperatur und Reaktionszeit unterschiedlich stark weiter, sodass die DOM-Konzentration abnimmt und Gas und Wasser gebildet werden, während gleichzeitig der Kohlenstoffgehalt des Feststoffes zunimmt. Die jeweils erhaltenen Produkte folgen dabei Entwicklungspfaden (vgl. Ergebnisse im Van Krevelen-Diagramm Abbildung 4.3), welche zum Teil aus der Beschreibung der Kohlegenese bekannt sind (vgl. Abbildung 2.7). Aus diesem Grund wird an dieser Stelle bewusst der Begriff einer Reifung aus der organischen Geochemie [132–134] auf den Prozess der HTC übertragen, sodass im Folgenden von einem Reifungsmodell gesprochen wird.

Das Reifungsmodell: Das entwickelte Reifungsmodell ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Demnach findet bei Temperaturen bis $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorwiegend eine Hydrolyse statt, welche durch die hydrothermalen Bedingungen (s. Kapitel 2.1) begünstigt wird. Dadurch liegen in dem Reaktionsgemisch sowohl Kohle als auch DOM vor, an denen die weiteren Reaktionen des Reaktionsnetzwerkes ansetzen. Abhängig von den Prozessparametern (Temperatur und Zeit) wird das Gemisch bis zu einem Reaktionsabbruch (Abkühlen auf Raumtemperatur) unterschiedlich stark carbonisiert. Dabei nimmt die Konzentration des DOM in der Flüssigphase bei einem Erhitzen bis ca. $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ stetig zu. Unabhängig davon, ob weiter auf $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oder höher im Fall von DSC Messungen) geheizt wird oder ob die erreichte Temperatur gehalten wird, treten ab ca. $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ Reaktionstypen der Decarboxylierungen, Polymerisierungen, Aromatisierungen und Dehydratisierungen auf. Der Bereich zwischen $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist daher als Übergangsbereich gekennzeichnet. Darüber hinaus findet auch eine Methanbildung und eine weitere Hydrolyse statt. In der Folge der auftretenden Reaktionen nimmt die DOM-Konzentration in der Flüssigphase bis zu einem scheinbaren Grenzwert ab, während die Eigenschaften des Feststoffes sich weiterhin verändern. Die Geschwindigkeiten und Intensitäten der ablaufenden Reaktionen sind abhängig von der jeweiligen Temperatur.

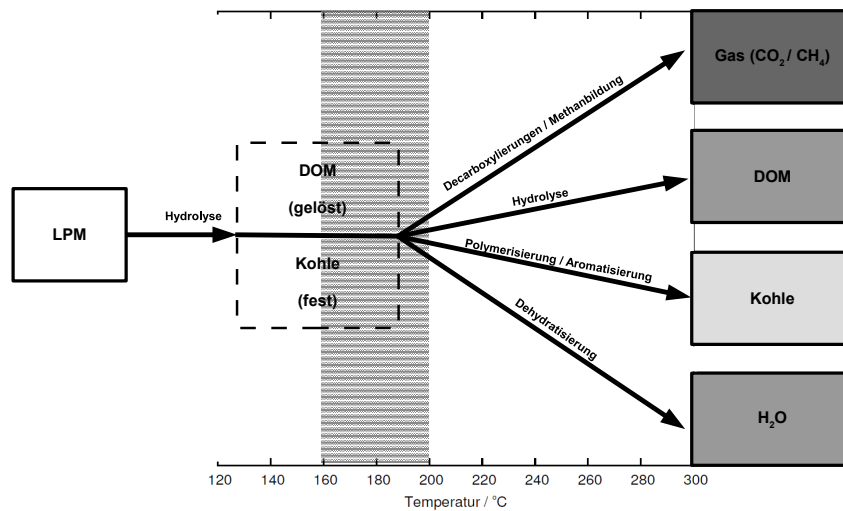


Abbildung 4.12: Das für die HTC von Landschaftspflegematerial (LPM) entwickelte Reifungsmodell.

Insgesamt berücksichtigt das Modell die Bildung von Gas (CO₂, CH₄), DOM, Kohle und Wasser aus dem eingesetzten Landschaftspflegematerial, wobei sich abhängig von Temperatur und Zeit die jeweiligen Mengenverhältnisse verändern. Um diese zu erfassen, werden die Versuche jeweils stöchiometrisch bilanziert.

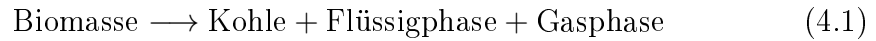
4.1.3 Stöchiometrische Stoffbilanzen

Während der HTC entsteht aus der eingesetzten Suspension von Biomasse und Wasser ein dreiphasiges Produktgemisch (fest, flüssig, gasförmig). Eine vollständige Bilanzierung dieses Gemisches ist äußerst schwierig, da sich zwischen den drei Phasen u. a. Gleichgewichte eingestellt haben und Bestandteile der Gasphase zum Teil sehr gut in Wasser löslich sind (z. B. CO₂). Nach dem Ablassen des Überdrucks und einem Öffnen des Reaktors verändern sich zuvor eingestellte Gleichgewichte, sodass gelöste oder leicht flüchtige Komponenten ausgasen und nicht mehr erfasst werden können.

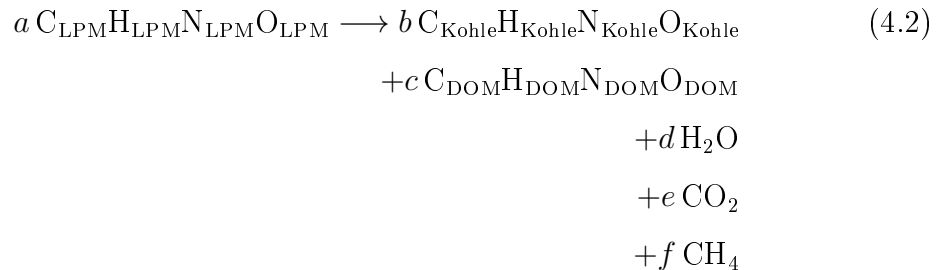
Um dennoch untereinander vergleichbare Bilanzen erstellen zu können, wurden die Versuchsdurchführungen standardisiert, indem Temperatur-, Zeit- und

Druckverläufe überwacht wurden; Massen bzw. Zusammensetzungen der Edukte und Produkte wurden erfasst bzw. analysiert. Auf Grundlage dieser Daten wurde gezeigt, dass das eingesetzte Landschaftspflegematerial überwiegend aus den Elementen C, H, N und O besteht (s. Tabelle 3.2). Die anorganischen Komponenten der Biomasse wurden nicht weiter differenziert und allgemein als Asche zusammengefasst. Aufgrund der beschriebenen analytischen Unsicherheiten durch wasserlösliche Gase werden Messwerte der Gasphase nur als Referenzwerte hinzugezogen und im Folgenden nicht für die Bilanzierung verwendet.

Methodisches Vorgehen: Auf Grundlage vorliegender Daten und in Anlehnung an die aus der Literatur bekannten stöchiometrischen Ansätze (vgl. Kapitel 2.3.2) wurde für jeden Versuch eine vollständige Bilanz der Elemente C, H, N, O erstellt, indem jede Produktphase einzeln betrachtet wurde (vgl. Gleichung 4.1).



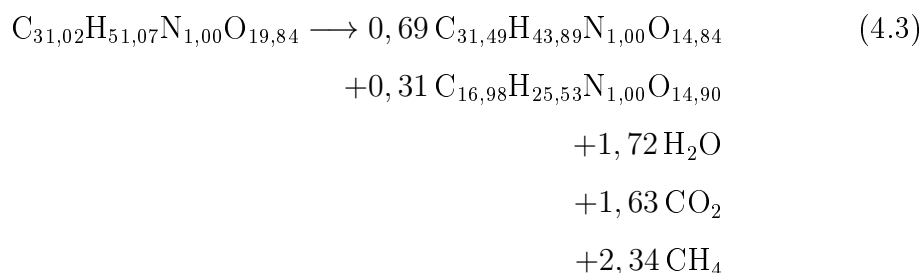
Vor dem Hintergrund des entwickelten Reifungsmodells ist davon ausgegangen worden, dass in der Flüssigphase gelöste Komponenten als DOM zusammengefasst werden können und die Gasphase vereinfacht aus CO_2 und CH_4 besteht. Aus Gleichung 4.1 ergibt sich somit eine auf fünf Produkte (Kohle, DOM, Wasser, CO_2 und CH_4) konkretisierte Gleichung. Unter Einbezug der elementaren Zusammensetzungen (C, H, N, O) und der stöchiometrischen Koeffizienten a, b, c, d, e, f kann eine allgemeine Reaktionsgleichung der folgenden Form formuliert werden:



Das Vervollständigen der Reaktionsgleichung ist standardisiert in drei Schritten erfolgt:

1. Die Summenformeln von LPM, Kohle und DOM wurden über Ergebnisse der elementaren Zusammensetzungen berechnet.
2. Die stöchiometrischen Koeffizienten von LPM und Kohle (a, b) wurden über die eingesetzten Massen bzw. erhaltenen Massen (daf) berechnet.
3. Da für die Bestimmung der Koeffizienten c, d, e, f die jeweiligen entstandenen Massen der Produkte unbekannt gewesen sind, sind die Koeffizienten über ein lineares Gleichungssystem mit vier Gleichungen und vier Unbekannten (c, d, e, f) bestimmt worden. Grundlage für dieses Gleichungssystem ist die Tatsache, dass die Differenz zwischen der in der Biomasse vorgegebenen Stoffmengen der Elemente C, H, N, O und der in der Kohle vorliegenden Stoffmenge in den Komponenten DOM, H₂O, CO₂ und CH₄ gebunden ist. Die messtechnisch erfasste CO₂-Menge wird für diese Berechnung nicht berücksichtigt, sondern ausschließlich für die abschließende Validierung verwendet.

Abschließend liegt für jeden HTC-Versuch eine vollständig ausgeglichene Bruttoreaktionsgleichung vor (Bsp. für 200 °C; 15 min).



Unter Berücksichtigung der eingesetzten trockenen und aschefreien Menge Biomasse können die Massen aller weiteren Produkte aus Gleichung 4.3 berechnet werden. Auf diese Weise kann für jeden Versuch die messtechnisch nicht erfassbare Wassermenge berechnet werden. Für die in Kapitel 4.1.1 dargestellten Versuche sind die entsprechenden Ergebnisse in Abbildung 4.13 zusammengefasst. Gemäß den Erwartungen aus dem Reifungsmodell nimmt die Menge des gebildeten Wassers mit zunehmender Reaktionsintensität zu. Bei Erreichen von 180 °C (0 min Haltezeit) wird eine negative Wassermenge erhalten. Dieser Wert ist entweder auf Messfehler oder auf Effekte der Hydrolyse zurückzuführen. Für die übrigen Versuche zeigt sich, dass in der Anfangsphase (< 200 min) im Vergleich zum weiteren zeitlichen Verlauf deutlich mehr Wasser gebildet

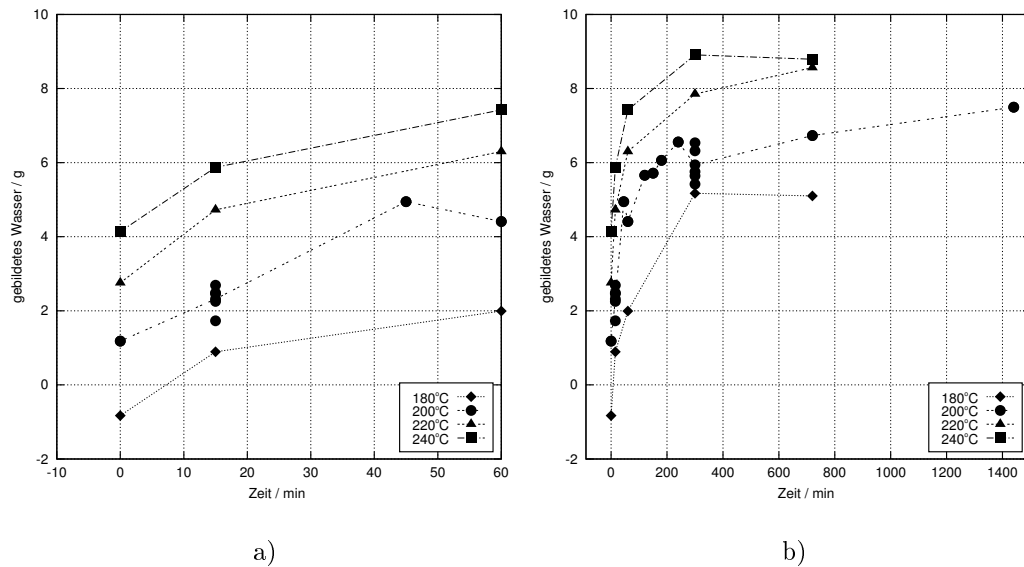


Abbildung 4.13: Auf Grundlage einer stöchiometrischen Bilanzierung berechnete Wassermenge, die während der HTC von LPM (60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%) gebildet wurde. Darstellung der Wassermenge für a) die Aufheizphase und den Beginn der isothermen Reaktionsführung sowie b) die gesamte Reaktionszeit.

wird. Damit verläuft die Wasserbildung analog zu der anfänglich starken Zunahme des Brennwertes (s. Abbildung 4.4). Im Folgenden wird die Qualität der Bilanzierung betrachtet.

Reproduzierbarkeit der Bilanzierung: Die Versuche zur Reproduzierbarkeit der stöchiometrischen Bilanzierung in der 200 °C Versuchsreihe nach 15 min und 300 min ergeben Werte von $(2,32 \pm 0,33)$ g und $(5,93 \pm 0,42)$ g gemäß Gleichung 6.1 und 6.2. Trotz der Abweichung von bis zu 14,1 % fügen sich die erhaltenen Werte für das gebildete Wasser jedoch gut in den gesamten zeitlichen Verlauf der Wasserbildung ein.

Einfluss der Bilanzierung auf das Verhältnis r : Gemäß der Beschreibungen aus Kapitel 2.3.1 wird neben der Bildung von Wasser während der HTC die Bildung von CO_2 beobachtet. Das Verhältnis von Decarboxylierung zu Dehydratisierung r wird für hydrothermale Reaktionen auf einen charakteristischen Bereich zwischen 0,2 und 1 eingeordnet [14]. Um die stöchiometrische Bilanzierung zu validieren, wurde für die in Abbildung 4.13 dargestellten Versuche das Verhältnis r entsprechend Gleichung 2.11 bestimmt und in Abbildung 4.14 zusammengefasst. Die jeweiligen Werte für r weisen folgende Eigenschaften auf:

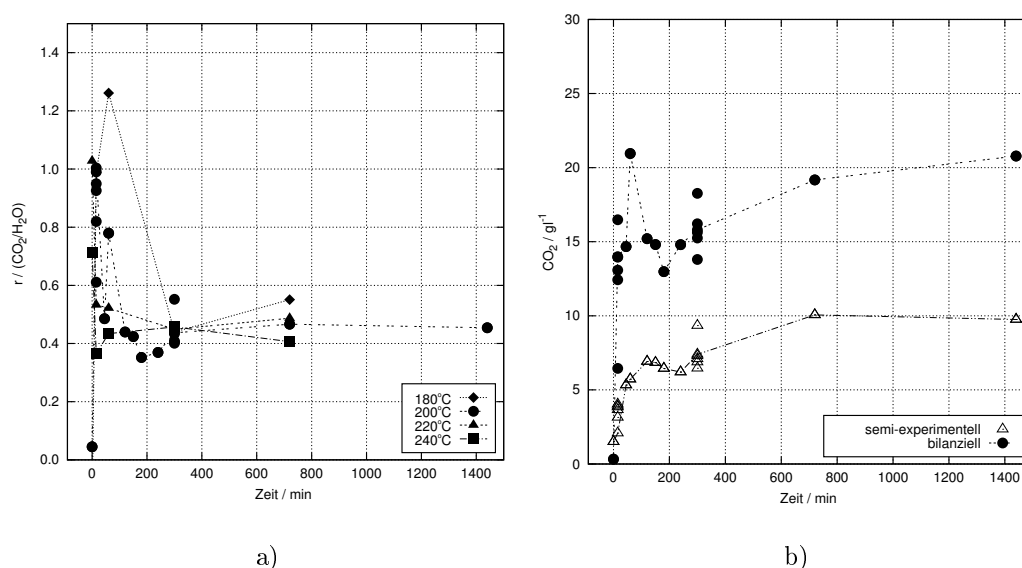


Abbildung 4.14: Zeit- und temperaturabhängige Entwicklung des Faktors r sowie Vergleich berechneter CO_2 -Konzentrationen. a) Die auf Grundlage einer stöchiometrischen Bilanzierung berechneten CO_2 - und Wassermengen, sind als Verhältnis r gemäß Gleichung 2.11 dargestellt und b) die semi-experimentell bestimmten CO_2 -Gehalte (s. Kapitel 3.1.3) wurden auf das eingesetzte Flüssigkeitsvolumen bezogen und mit den durch die Bilanzierung ermittelten Konzentrationen für die 200°C-Reihe dargestellt. Umgesetzt wurden jeweils 60 g LPM mit 400 g deionisiertem Wasser, TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%.

1. Bis auf zwei Ausnahmen (jeweils für Reaktionszeiten < 60 min) liegen alle Verhältnisse in dem genannten Bereich zwischen 0,2 und 1. Damit kann gefolgert werden, dass die durchgeführte stöchiometrische Bilanzierung die Bildung von H_2O und CO_2 in einem für HTC-Reaktionen angemessenen Verhältnis zueinander berücksichtigt und abbildet. Dies ist eine Grundvoraussetzung für die weitere Nutzung der erhaltenen Daten.
2. Es ist ein Trend zu erkennen, dass mit zunehmender Reaktionszeit das Verhältnis von Decarboxylierung zu Dehydratisierung abnimmt. Während nach Haltezeiten < 60 min r noch Werte $> 0,8$ einnimmt, liegen nach Haltezeiten > 60 min die Werte in einem Bereich zwischen 0,4 und 0,6. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass nach einer anfänglichen Bildung von CO_2 im weiteren Verlauf der HTC vornehmlich Wasser gebildet wird.
3. Ebenfalls scheint eine zunehmende Reaktionstemperatur zu einer verstärkten Bildung von Wasser zu führen.

Insgesamt liegen die Werte von r , die über stöchiometrisch ermittelte Stoffmengen von CO_2 und H_2O berechnet wurden, im Bereich der Literaturdaten.

Vergleich berechneter CO_2 -Konzentrationen: Nachdem gezeigt wurde, dass die Bilanzierung reproduzierbar ist und dass das Verhältnis von CO_2 - und H_2O -Bildung in einem charakteristischen Bereich für HTC-Reaktionen liegt, wird im Folgenden die durch die stöchiometrische Bilanz berechnete CO_2 -Menge mit der semi-experimentell bestimmten CO_2 -Menge gemäß Kapitel 3.1.3 verglichen. Dazu sind die jeweiligen Konzentrationen (im Bezug auf das eingesetzte Flüssigkeitsvolumen) in Abbildung 4.14 b) dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass beide CO_2 -Konzentrationen einen vergleichbaren zeitlichen Verlauf aufweisen. Die bilanzierten Werte der CO_2 -Konzentration überschreiten jedoch die semi-experimentell bestimmten Konzentrationen um bis zu einen Faktor drei. Diese Diskrepanz kann 1. auf die semi-experimentelle Methode zurückgeführt werden, welche aus einer numerischen Volumenbestimmung und einer experimentellen CO_2 -Analytik besteht und 2. auf das methodische Vorgehen der Bilanzierung:

1. Während der zweistufigen semi-experimentellen Bestimmung der CO_2 -Konzentration wird in einem ersten Schritt über den Restdruck im geschlossenen Reaktor sowie den Füllstand nach dem Öffnen des Reaktors das gesamte verfügbare Volumen V_{2N} berechnet. Gemäß Abbildung 3.1 (und Gleichung 3.9) besteht dieses sowohl aus V_1 als auch V_z , sodass es nicht nur die entstandene Gasmenge beschreibt, sondern auch das Gasvolumen V_1 vor der Reaktion enthält. Unabhängig von der Berechnung von V_{2N} wird in einem zweiten Schritt beim Entspannen das Gasvolumen V_z aufgefangen und experimentell der CO_2 -Anteil bestimmt. Dieser Anteil wird auf das im ersten Schritt berechnete Gesamtvolumen V_{2N} bezogen, womit letztlich die in Abbildung 4.14 b) dargestellten CO_2 -Konzentrationen berechnet wurden.

Dieses umständliche Vorgehen besitzt Ungenauigkeiten, welche sich auf die in Abbildung 4.14 b) dargestellten Konzentrationen auswirken können.

So wird in der Berechnung von V_{2N} nicht berücksichtigt, dass sich ein Teil des Gases (insbesondere CO_2) in dem Wasser der Suspension lösen kann. HTC-Experimente haben gezeigt, dass nach Ablassen des Gases und einem erreichten Umgebungsdruck sowie der Wirkung der suspendierten Kohle als Siede-

keime, die Produkt-Suspension nicht erfassbares Gas enthält. Dieses entweicht langsam, zum Teil unter Schaumbildung, aus der Suspension. Ein kontrolliertes oder vollständiges Ausgasen und Auffangen war technisch nicht umsetzbar und hat auch in der Literatur eine messtechnische Quantifizierung von CO_2 erschwert. Dort lagen berechnete Werte um etwa einen Faktor zwei über den gemessenen Werten [98]. Die Schwierigkeit einer rechnerischen Quantifizierung liegt insbesondere an der Tatsache, dass die Löslichkeit von CO_2 u. a. abhängig von der Temperatur, dem Druck, dem pH-Wert und damit dem Anteil der jeweils vorhandenen (gebildeten oder abgebauten) organischen Säuren im Reaktionsgemisch der HTC ist. Für Vorgänge, bei denen V_{2N} ausschließlich die gebildete Gasmenge beschreibt, kann die Menge des gelösten Gases über den Bunsenkoeffizienten berechnet werden. Demnach enthält bei Raumtemperatur (20-25°C) ein Volumenteil Wasser ca. 80 % soviel CO_2 -Volumen (berechnet für Normbedingungen) wie das gleiche Gasvolumen [135]. Der Korrekturfaktor für die Menge des gelösten Gases im geschlossenen Reaktor bei Raumtemperatur beträgt demnach etwa 1,8 [135]. Trotz einer Berücksichtigung des gelösten Gases sind die semi-experimentell berechneten CO_2 -Konzentrationen noch immer etwa 1/3 niedriger als die bilanzierten Konzentrationen.

Auch das Ausgasen, welches zu einer unebenen Oberfläche der Suspension und einem Überschätzen des Füllstands mit einem Unterschätzen von V_{2N} führt, kann die Differenz in den betrachteten CO_2 -Konzentration nicht erklären.²²

2. Auch wenn eine Reproduzierbarkeit und der richtige Wertebereich von r gegeben sind, beinhaltet eine stöchiometrische Bilanzierung gemäß Kapitel 2.3.2 eine starke Vereinfachung realer Gegebenheiten, sodass sich bilanzierte Werte deutlich von Messwerten unterscheiden können. Im Fall der durchgeführten Bilanzierung wird der Koeffizient von DOM dadurch festgelegt, dass Stickstoff ausschließlich in der Kohle und dem DOM der Produktseite vorkommt. Weitere stickstoffhaltige Nebenprodukte (z. B. Gase) werden vernachlässigt. Durch diese Vereinfachung wird die Gesamtbilanz und auch der Koeffizient von CO_2 beeinflusst. Der Einfluss des methodischen Vorgehens von Bilanzierungen wird in Kapitel 4.3.2 näher betrachtet.

²²Eine Füllstandsänderung in Folge einer Schaumbildung von 0,4 cm hätte rechnerisch einen Einfluss auf das resultierende CO_2 -Volumen und damit die CO_2 -Konzentration von weniger als $0,6 \text{ g l}^{-1}$ (720 min; 200 °C).

Zusammenfassung der stöchiometrischen Bilanzierung: Durch den stöchiometrischen Ansatz liegen Werte für die gebildeten Wassermengen vor, welche messtechnisch nicht erfasst werden können. Diese Daten bilden die Grundlage für eine kinetische Beschreibung der Dehydratisierung im folgenden Kapitel und gleichzeitig die Grundlage für eine Verknüpfung zur Thermodynamik (s. Kapitel 4.4). Die Qualität der Bilanzierung ist gemessen an dem Verhältnis r sehr gut, im Bezug auf die ebenfalls errechneten CO_2 -Konzentrationen akzeptabel, sodass eine Verwendung der generierten Daten zulässig erscheint.

4.2 Kinetik der Dehydratisierung

Auf Grundlage der zuvor dargestellten Ergebnisse liegen Massen des gebildeten Wassers vor (s. Abbildung 4.13). In diesem Kapitel soll die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratisierung mathematisch modelliert und die Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden. Abschließend werden die Ergebnisse diskutiert.

4.2.1 Modellierung

Die Datengrundlage für die Modellierung bilden die Versuchsreihen mit LPM (ca. 55 g_{daf} Biomasse, 400 g VE Wasser) bei Temperaturen von 180, 200, 220 und 240 °C mit Haltezeiten von 0, 15, 60, 300 und 720 min. Für die 200 °C Versuchsreihe liegen zusätzliche Messpunkte und Reproduzierbarkeitsversuche vor. Durchgeführt wurde die mathematische Modellierung der Dehydratisierung mit Gnuplot (4.6).

In einem ersten Schritt wurden die Wassermengen (vgl. Abbildung 4.13) auf die jeweils für die Carbonisierung eingesetzten LPM-Massen (daf) bezogen. Die erhaltenen Konzentrationen $c_{\text{H}_2\text{O}}$ (in $\text{mg H}_2\text{O g}^{-1}\text{LPM}_{\text{daf}}$) wurden in einem Konzentrations-Zeit-Diagramm dargestellt und durch eine mathematische Funktion beschrieben.

In diesem Zusammenhang wurden zwei Annahmen getroffen: Erstens, durch oxidative Vorgänge mit dem restlichen Sauerstoff im Reaktorkopf oder dem vorliegenden Wasser findet keine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Feststoff statt. Zweitens, vor dem Hintergrund der Gleichung 4.3 wird postuliert, dass Sauerstoff stöchiometrisch limitiert, Wasserstoff dagegen im Überschuss vor-

liegt. Bei einer vollständigen Eliminierung von Sauerstoff würde aus einem Gramm LPM (40,5 Gew.-% O) maximal 455,6 mg H₂O gebildet werden. Da Sauerstoff während der HTC jedoch nicht vollständig aus der Kohle entfernt wird, wird dieser Wert nicht erreicht. In dem in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Ansatz [7] wurde davon ausgegangen, dass der Sauerstoffgehalt in der Kohle nicht unter 6 Gew.-% gesenkt werden kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben jedoch gezeigt, dass die minimal zu erreichende Sauerstoffkonzentration c_{Omin} bei 0,16 mg H₂O g⁻¹LPM_{daf} und die korrespondierende minimale Wasserstoffkonzentration im Feststoff c_{Hmin} bei 0,058 mg H₂O g⁻¹LPM_{daf} liegt.

Mathematische Beschreibung des Konzentrationsverlaufs: Zur Beschreibung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs von Wasser wurde eine Monod-Funktion gewählt. Diese Funktion wurde an die vorliegenden Daten angepasst, sodass die jeweilige Wasserkonzentration c_{H_2O} (in mg freigesetztes Wasser je g LPM) zum Zeitpunkt t durch Gleichung 4.4 beschrieben wird:

$$c_{H_2O}(t) = a \cdot \frac{t}{b + t} + c_0 \quad (4.4)$$

In dieser Funktion beschreibt c_0 die jeweilige Anfangskonzentration beim Erreichen der Haltetemperatur (Messwert $t = 0$). Diese Anpassung war notwendig, da im Kapitel 4.1.3 gezeigt werden konnte, dass die Dehydratisierung in der Aufheizphase beginnt und zum Zeitpunkt $t = 0$ bereits gebildetes Wasser vorliegt. Der Parameter a beschreibt die nach $t = 0$ zusätzlich zu c_0 angestrebte Wasserkonzentration, während b die Zeit angibt, nach welcher der Wert $a/2$ erreicht wurde. Der angestrebte Grenzwert der Wasserkonzentration c_{max} ergibt sich als Summe von c_0 und a . Für jede Versuchsreihe wurden die Parameter a , b und c_0 der Gleichung 4.4 an die Messdaten angepasst (s. Abbildung 4.15). Durch die gewählte Monod-Funktion kann der berechnete Verlauf der Wasserkonzentrationen für die vier Temperaturreihen gut beschrieben werden. Für die drei angepassten Parameter zeigt sich:

Mit zunehmender Reaktionstemperatur steigt c_0 von -15 mg H₂O g⁻¹LPM_{daf} bis auf 75 mg H₂O g⁻¹LPM_{daf} an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass abhängig von der Reaktionstemperatur das Reaktionsgemisch in der Aufheizphase unterschiedlich lange einen Temperaturbereich durchlaufen hat, in dem bereits HTC-Reaktionen stattfinden können (Heizraten s. Abbildung 3.3). Gemäß der

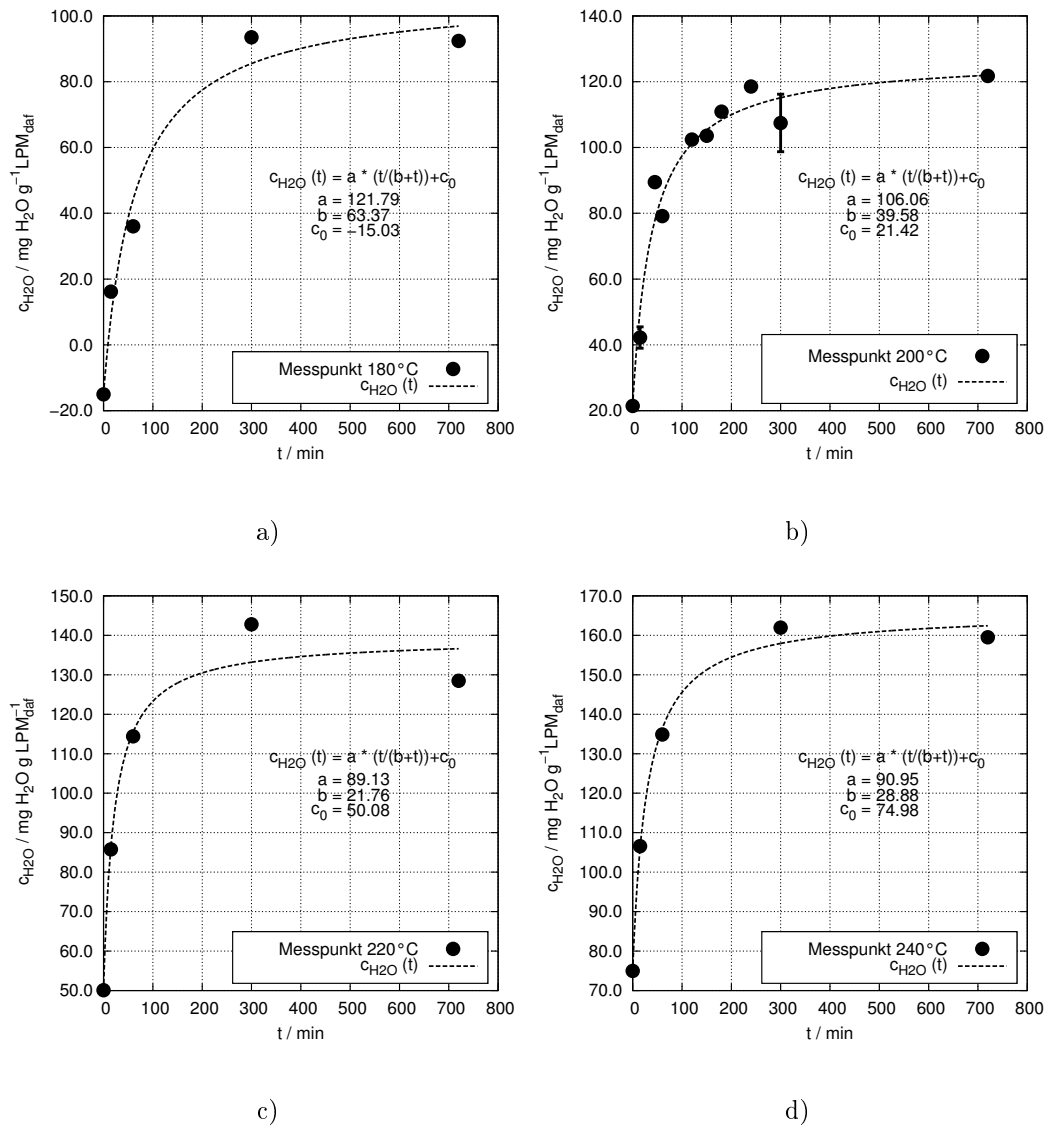


Abbildung 4.15: Mathematische Beschreibung der zeit- und temperaturabhängigen Bildung von Wasser durch eine Monod-Funktion (Gleichung 4.4) für Zeitreihen bei 180, 200, 220 und 240°C. Für die 200°C-Reihe sind für die Messpunkte 15 min und 300 min jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen (jeweils $n=5$) eingezeichnet. Die Anpassung der Funktion erfolgte mit den Mittelwerten.

Beschreibungen von [9] sind erste hydrothermale Reaktionen ab einer Temperatur von 100°C beobachtet worden. Bei einer Auftragung der Anfangskonzentration c_0 gegenüber der vergangenen Zeit zwischen 100°C und dem Erreichen der Solltemperatur bei $t=0$ ergibt sich ein linearer Zusammenhang (vgl. Abbildung 4.16). Je länger 100°C überschritten wird, desto mehr Wasser wird insgesamt gebildet. Unter der Annahme, dass dieser lineare Zusammenhang

für weitere Heizraten in dem betrachteten Zeitfenster gültig ist, ergibt sich für den Zeitpunkt des Erreichens von 100°C mit $-344 \text{ mg H}_2\text{O g}^{-1} \text{LPM}_{daf}$ eine negative Wasserkonzentration. Trotz Beschreibungen eines Zerfalls von Cellulose in Oligomere ab 100°C [13, 60] erscheint dieser Wert für einen Wasserverbrauch durch eine Hydrolyse bei 100°C zu hoch.

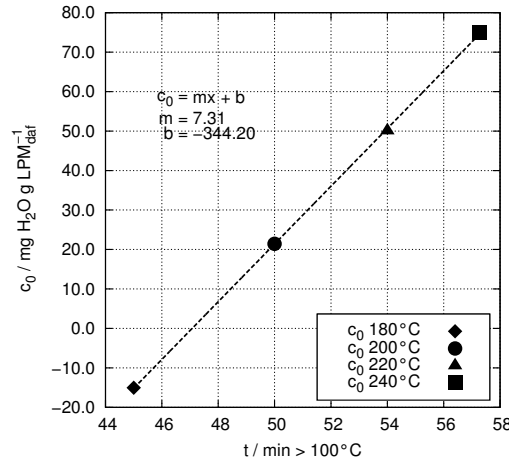


Abbildung 4.16: Einfluss der Aufheizzeit auf die Anfangskonzentration c_0 des Wassers zum Zeitpunkt $t=0$. Über die einheitliche Aufheizzeit von 90 Minuten (von 20°C bis zur Reaktionstemperatur) und die resultierende Aufheizrate wurde die jeweilige Zeit über 100°C berechnet ($R^2=0,999$).

Die maximale Wasserkonzentration c_{max} ($= c_0 + a$) nimmt mit zunehmender Temperatur von $106,8 \text{ mg g}^{-1} \text{LPM}_{daf}$ auf $165,9 \text{ mg g}^{-1} \text{LPM}_{daf}$ zu. Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto mehr Wasser kann insgesamt abgespalten werden. Dennoch beträgt c_{max} der 240°C-Versuchsreihe weniger als 37% des theoretisch berechneten Wertes von $455,6 \text{ mg g}^{-1} \text{LPM}_{daf}$. Auch wird deutlich, dass bei 240°C zum Zeitpunkt $t=0$ $c_{\text{H}_2\text{O}}$ bereits $0,45 \cdot c_{max}$ beträgt.

Während der Wert für c_{max} mit zunehmender Temperatur steigt, reduziert sich gleichzeitig die Zeit b , nach welcher die Konzentration $a/2$ erreicht wird. Bei 180°C wird die entsprechende Konzentration nach ca. 64min erreicht, bei 240°C bereits nach 29 min.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur abhängt und ca. 80 % der Wasserabspaltung in einem Zeitfenster unter einer Haltezeit von 200 min abläuft.

In einem zweiten Schritt wird auf die allgemeine Definition der Reaktionsgeschwindigkeit zurückgegriffen, wonach der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit v und der zeitlichen Konzentrationsänderung einer Komponente P durch die Differentialgleichung $v = \frac{dc_P}{dt}$ beschrieben wird. Die Konzentrationsabhängigkeit von v wird durch Potenzen der Konzentrationen beteiligter Reaktionspartner ausgedrückt, sodass vielfach Geschwindigkeitsgesetze mit der Geschwindigkeitskonstanten k und den Reaktionsordnungen der Einzelkomponenten α und β die folgende allgemeine Form besitzen.

$$v = \frac{dc_P}{dt} = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot [\dots] \quad (4.5)$$

Unter der Annahme, dass das Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 4.5) für die Dehydratisierung von LPM von zwei Konzentration c_A und c_B abhängt, ergibt für die in Abbildung 4.15 dargestellten zeitlichen Verläufe der Wasserkonzentrationen die folgende Form des Gesetzes:

$$v = \frac{dc_{H_2O}}{dt} = \frac{a \cdot b}{(t + b)^2} = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad (4.6)$$

Gemäß der Ergebnisse aus dem Van Krevelen-Diagramm (s. Abbildung 4.3) nehmen die Sauerstoff- und Wasserstoffgehalte in Folge der Dehydratisierung ab. Es wird daher angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratisierung von den restlichen noch eliminierbaren Sauerstoff- und Wasserstoffgehalten im Feststoff bestimmt wird. Mit $c_{O\min} = 0,16$ ergibt sich die Restmenge Sauerstoff $c_{O\text{Rest}}$ gemäß der Gleichung 4.7.

$$c_{O\text{Rest}} = c_O - c_{O\min} = c_O - 0,16 \quad (4.7)$$

Analog dazu ergibt sich $c_{H\text{Rest}}$ mit $c_{H\min} = 0,058$.

$$c_{H\text{Rest}} = c_H - c_{H\min} = c_H - 0,058 \quad (4.8)$$

Damit kann die Konzentrationsabhängigkeit von v durch eine Anpassung der Gleichung 4.6 erfolgen.

$$v = \frac{a \cdot b}{(t + b)^2} = k \cdot c_{H\text{Rest}}^\alpha \cdot c_{O\text{Rest}}^\beta \quad (4.9)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Arrheniusgleichung (Gleichung 4.10) mit der reaktionsabhängigen Konstanten A , der Aktivierungsenergie E_A , der idealen Gaskonstante R und der absoluten Temperatur T beschrieben.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.10)$$

Mit $\frac{E_A}{R} = E$ kann v durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$v = \frac{a \cdot b}{(t + b)^2} = A \cdot e^{-\frac{E}{T}} \cdot c_{\text{HRest}}^\alpha \cdot c_{\text{ORest}}^\beta \quad (4.11)$$

In logarithmierter Form ergibt sich:

$$\ln(v) = \ln(A) - E \cdot \frac{1}{T} + \alpha \cdot \ln(c_{\text{HRest}}) + \beta \cdot \ln(c_{\text{ORest}}) \quad (4.12)$$

Mit den bekannten Größen $\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$, $\frac{1}{T}$, $\ln(c_{\text{HRest}})$ und $\ln(c_{\text{ORest}})$ wurden mittels multipler linearer Regression die Parameter $\ln(A)$, E , α und β bestimmt. Berücksichtigt wurden alle 21 Feststoffzusammensetzungen, für die sich aus den Reaktionszeiten und der Ableitung der Monod-Funktion Geschwindigkeiten über $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mg H}_2\text{O g}^{-1} \text{ LPM min}^{-1}$ ergaben. Ergebnisse der Regression sind in Tabelle 4.1 zusammengetragen. Der Zusammenhang zwischen den Wer-

Tabelle 4.1: Kinetische Parameter der Dehydratisierung, die mittels multipler linearer Regression von Gleichung 4.12 bestimmt wurden.

	bestimmter Wert	Fehler
$\ln(A)$ / -	30,6866	$\pm 6,12$ (19,9 %)
E / K	-8628,9340	± 2583 (29,9 %)
α / -	2,0670	$\pm 0,41$ (20,0 %)
β / -	1,0039	$\pm 0,37$ (36,9 %)

ten aus dem Modell ($\ln(v)_{\text{calc}}$) und den Experimenten ($\ln(v)_{\text{exp}}$) ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Für die 21 untersuchten Messpunkte wird die Reaktionsgeschwindigkeit angemessen beschrieben ($R^2=0,883$). Alle Anpassungen und Daten der Modellierung sind in Tabelle 6.8 zusammengestellt.

In einem letzten Schritt kann aus E unter Berücksichtigung von R die Aktivierungsenergie E_A berechnet werden. E_A nimmt für die Dehydratisierung einen Wert von $71,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ an. Damit kann die Reaktionsgeschwindigkeit v durch die folgende Gleichung beschrieben werden.

$$v = (2,12 \cdot 10^{13} / \text{mg H}_2\text{O g}^{-1} \text{ LPM min}^{-1}) \cdot e^{-\frac{(71,1 / \text{kJ mol}^{-1})}{RT}} \cdot c_{\text{HRest}}^{2,1} \cdot c_{\text{ORest}}^{1,0} \quad (4.13)$$

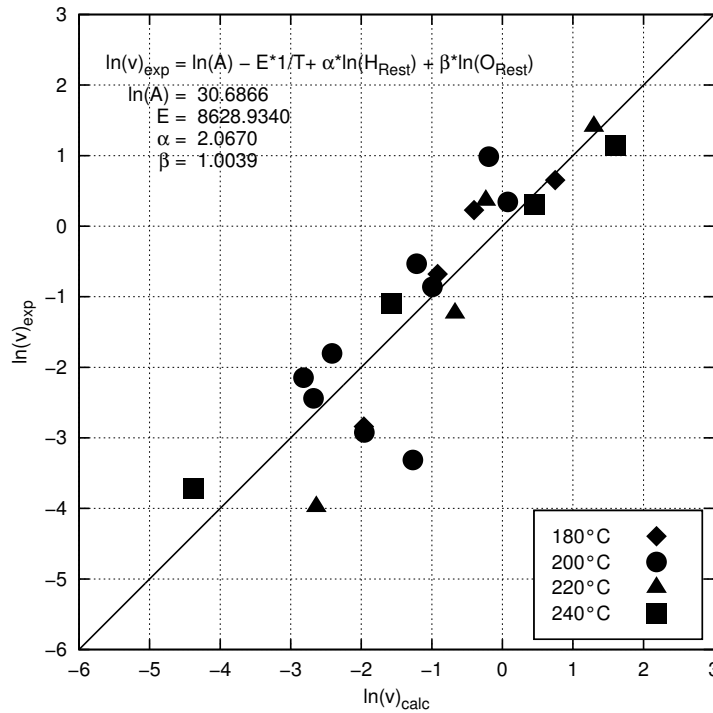


Abbildung 4.17: Auftragung von $\ln(v)_{exp}$ über $\ln(v)_{calc}$ (s. Gleichung 4.12).

4.2.2 Diskussion der kinetischen Ergebnisse

Im Rahmen der mathematischen Modellierung der Dehydratisierung konnten die Datenpunkte im c/t -Diagramm durch eine Monod-Funktion beschrieben werden. Die darauf basierenden Geschwindigkeiten konnten mit den restlichen (eliminierbaren) Wasserstoff- bzw. Sauerstoffanteilen im Feststoff korreliert werden. Demnach wird die Abhängigkeit durch eine Reaktionsordnung in der restlichen Wasserstoffkonzentration (c_{HRest}) von ungefähr zwei und eine Reaktionsordnung der restlichen Sauerstoffkonzentration (c_{ORest}) von etwa eins be-

schrieben. Die ermittelte Aktivierungsenergie beträgt $71,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Da gemäß Kapitel 2.3 keine direkt vergleichbaren Literaturdaten für die Aktivierungsenergie der Dehydratisierung vorliegen, wird für eine Bewertung der ermittelten Aktivierungsenergie die Abspaltung von Wasser aus Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) zu 5-(Hydroxymethyl)furfural ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$) herangezogen.

Aus Kapitel 2.3 sind unterschiedliche Vorgehensweisen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie bekannt, weshalb sich die jeweils ermittelten Werte voneinander unterscheiden:

- Für die Degradation von Glucose in HMF und Wasser wurden Aktivierungsenergie zwischen 90 und 121 kJ mol^{-1} angegeben [97].
- Ausgehend von Biertreber konnte für die Bildung von HMF eine Aktivierungsenergie von $107,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt werden [38].
- Für den Abbau von Zucker (als Summenparameter) wurde für Weizenstroh eine Aktivierungsenergie von $127,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, für Pappelholz von $95,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt von [75].

In einem stöchiometrischen Ansatz wurde für die Dehydratisierung von Biertreber dagegen eine Aktivierungsenergie von nur $13,3$ bzw. $16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt [99]. Diese Werte liegen deutlich unter den ermittelten Aktivierungsenergien der stoffspezifischen Ansätze und E_A dieser Arbeit. Ein Grund für diese Abweichung kann darin begründet sein, dass in dem von [99] verwendeten stöchiometrischen Ansatz das gelöste organische Material (DOM) unberücksichtigt blieb und die Bilanz ausschließlich über die Produkte Kohle, CO_2 und H_2O geschlossen wurde. Darüber hinaus erfolgte die Bilanzierung ausschließlich für die Elemente C, H und O. Stickstoff wurde nicht berücksichtigt.

Durch die Kombination von Feststoffausbeute und elementarer Zusammensetzung wurde in einem allgemeinen kinetischen Ansatz ebenfalls mit LPM gearbeitet, wobei nicht zwischen einzelnen Produkten (wie z. B. Wasser oder HMF) unterschieden wurde [49]. Für die Kohlebildung aus Intermediaten konnte in diesem Zusammenhang eine Aktivierungsenergie von etwa 75 kJ mol^{-1} ermittelt werden [49].

Zusammenfassung: Obwohl es sich bei den kinetischen Untersuchungen aus der Literatur z. T. um unterschiedliche Biomassen, unterschiedliche Prozessparameter und Reaktoraufbauten handelt, liegt die Aktivierungsenergie in Höhe von $71,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ im Rahmen der aus der Literatur bekannten Daten. Die weite Streuung der angegebenen Literaturdaten könnte u. a. auf die unterschiedlichen Reaktionspfade zurückzuführen sein, die für die Bildung von Wasser verantwortlich sind.

Als Einschränkung des kinetischen Ansatzes in dieser Arbeit sei auf die Minimalwerte $c_{\text{Omin}} = 0,16$ sowie $c_{\text{Hmin}} = 0,058$ hingewiesen, welche ausschließlich auf Basis der vorliegenden Messdaten gewählt wurden.

4.3 Thermodynamik

Um die Reaktionswärme der HTC messtechnisch zu erfassen, wurde eine Messmethode an einem DSC etabliert (s. Kapitel 3.4). Mit dieser Messprozedur wurden zahlreiche Messungen durchgeführt, was vier übergeordneten Fragestellungen dient: 1. Untersuchung von LPM, 2. Abschätzung der Reaktionswärme von LPM, 3. Untersuchung von Referenzbiomassen und 4. Nachstellen von LPM durch Modellkomponenten. Die jeweiligen Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

4.3.1 Untersuchung von LPM

Die bislang dargestellten Ergebnisse aus der Methodenentwicklung in Kapitel 3.4 haben gezeigt, dass die Messprozedur sowohl reproduzierbare Ergebnisse im Bezug auf die aufgezeichneten Wärmeströme, als auch die elementare Zusammensetzung der Produkte liefert. Eine Auswertung und Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf den Prozess der HTC soll in vier Abschnitten geschehen, wobei a) der mögliche Einfluss von Zitronensäure auf die HTC untersucht wird, b) die elementare Zusammensetzung der Produkte aus den DSC-Messungen mit Produkten aus Batchexperimenten (Kapitel 4.1.1) verglichen wird, c) die charakteristischen Temperaturen aus dem Wärmeprofil betrachtet werden und d) die ermittelten Reaktionswärmen mit der Literatur verglichen werden.

a) Einfluss von Zitronensäure

Um den Einfluss der zugesetzten Zitronensäure auf die Reaktionswärme der HTC zu untersuchen, werden die Wärmestromprofile und charakteristischen Temperaturen, die aus den Wärmestromprofilen resultierenden Reaktionswärmen ΔU_R und die Unterschiede in der Produktzusammensetzung betrachtet.

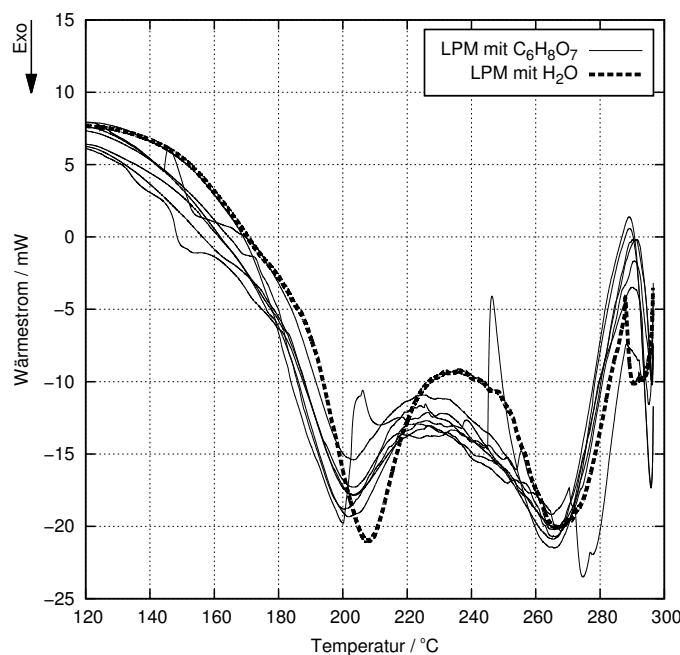


Abbildung 4.18: Einfluss von Zitronensäure auf das Wärmeprofil der HTC. Dargestellt sind die Reproduzierbarkeitsversuche aus Abbildung 3.9 (0,25 g LPM; 1 ml 0,08 molarer Zitronensäurelösung) kombiniert mit einem Versuch ohne Zitronensäure (0,25 g LPM; 1 ml deionisiertes Wasser).

Wärmestromprofile und charakteristische Temperaturen: Für den Vergleich der entstehenden Wärmestromprofile sind in Abbildung 4.18 die sieben reproduzierten Versuche (0,25 g LPM; 1 ml 0,08 molare Zitronensäurelösung) und ein Versuch mit 1 ml deionisiertem Wasser (aus Abbildung 3.8b) dargestellt, nachdem diese jeweils um den entsprechenden Wasserversuch korrigiert wurden. Der Verlauf der dargestellten Wärmeprofile ist nahezu identisch. Es ist jedoch zu erkennen, dass durch die Zugabe von Zitronensäure der Wärmestrom geringfügig zugunsten niedrigerer Temperaturen verschoben ist, sodass sich die charakteristischen Peaktemperaturen T_{P1} und T_{P2} von 208,7 °C und 269,4 °C

ohne Zitronensäure durch eine Zugabe zu 202,1 °C und 266,9 °C verschieben. Die Verschiebung beträgt für T_{P1} 3,2 %, für T_{P2} ca. 1 % während die sieben Reproduzierbarkeitsversuche aus Tabelle 3.5 untereinander eine Abweichung von 0,7 % (T_{P1}) und 1,3 % (T_{P2}) aufweisen. Damit befindet sich die Verschiebung der Wärmeströme geringfügig über dem ermittelten Fehlerbereich der Messungen. Um von einem eindeutigen Effekt der Zitronensäure zu sprechen, ist die Verschiebung des Wärmestroms jedoch zu gering.

Reaktionswärmen: Aus den geringfügigen Unterschieden im Wärmestrom ergaben sich Unterschiede in der ermittelten Reaktionswärme ΔU_R . Während der Wert für die Versuche mit Zitronensäure bei $(-715 \pm 15) \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ lag, betrug die Reaktionswärme ohne Zitronensäure $(-660 \pm 3) \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$. Die Versuchsdurchführung mit Zitronensäure erbrachte demnach ca. 8 % höhere Werte für die Reaktionswärme. Da die Versuche mit Zitronensäure jeweils auch durch einen sogenannten Wasserversuch, welcher die identische Zitronensäurelösung enthielt, korrigiert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die erhöhte Reaktionswärme nicht durch die Zitronensäure selbst ausgelöst wurde. Wenn die Differenzen in der Reaktionswärme auf verschiedene Reaktionspfade oder -typen zurückzuführen sind, müsste dies in der elementaren Zusammensetzung der Produkte zu erkennen sein.

Unterschiede in der Produktzusammensetzung: In der Literatur werden insbesondere Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen als Ursache für die Exothermie angesehen [25]. Daher müssten Differenzen in den Reaktionswärmen unterschiedliche Wasserstoff und Sauerstoffgehalte in den Produkten (in Folge unterschiedlich starker Decarboxylierungs- und Dehydratisierungsreaktionen) zur Folge haben. Aus diesem Grund wurden die Produktzusammensetzungen mit und ohne Verwendung von Zitronensäure in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die angegebenen Werte unterscheiden sich weniger als 7 % voneinander. Die größte Differenz von ΔX ergibt sich bei dem gemessenen Stickstoffgehalt (6,6 %), welcher unabhängig von einer Dehydratisierung ist. Auf Grund der Berechnung des Sauerstoffgehaltes gemäß Gleichung 3.4 über eine Bilanzierung der übrigen Elementgehalte enthält dieser die jeweiligen Messungenauigkeiten, sodass ΔX für Sauerstoff ebenfalls leicht erhöht ist, sodass keine eindeutige Aussage über den Einfluss von Zitronensäure getroffen werden

kann. Als ein von quantitativen und qualitativen Analysen unabhängiger Parameter bestätigt die Massenausbeute ω_{yield} , dass die Versuche mit und ohne Zitronensäure nahezu identisch abgelaufen sind. Eine verstärkte Carbonisierung gemäß den Darstellungen aus der Literatur (vgl. Kapitel 2.2.5) hätte eine geringere Massenausbeute zur Folge gehabt.

Tabelle 4.2: Vergleich der Produkte aus DSC-Messungen mit deionisiertem Wasser ($n=2$) und einer 0,08 molaren Zitronensäurelösung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($n=7$) im Bezug auf die elementare Zusammensetzung, den Brennwert (HHV) und die Massenausbeute (ω_{yield}). Die prozentuale Differenz ΔX wurde gemäß Gleichung 3.5 berechnet.

	mit H_2O	mit $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$\Delta X / \%$
C / Gew.-%	68,9	68,1	1,2
H / Gew.-%	5,6	5,4	3,6
N / Gew.-%	3,2	2,99	6,6
O / Gew.-%	16,2	17,2	6,0
Asche / Gew.-%	6,4	6,4	0,0
HHV / $\text{MJ kg}_{\text{TS}}^{-1}$	28,7	28,2	1,9
ω_{yield} / Gew.-%	54,8	54,9	0,2

Insgesamt hat der Vergleich von Versuchen mit und ohne Zitronensäure gezeigt, dass Zitronensäure keinen eindeutig katalysierenden Effekt auf die HTC besitzt. Diese Beobachtung wird durch die Literatur bestätigt [69, 76]. Dennoch konnten Unterschiede im aufgezeichneten Wärmestrom und den daraus resultierenden Reaktionswärmen beobachtet werden. Da die Unterschiede jedoch unter 8 % liegen und der durch die Verwendung von Zitronensäure eingebrachte Kohlenstoff weniger als 0,5 Gew.-% des Kohlenstoffs der Biomasse beträgt, wird bei den folgenden Betrachtungen der Einfluss der Zitronensäure vernachlässigt.

b) Elementare Zusammensetzung der Produkte

Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.4.1 dargestellten experimentellen Ansätzen zur Bestimmung der HTC-Reaktionswärme [25, 26, 104] können mit der in Kapitel 3.4 etablierten Methode die Messungen bilanziert werden. Dies bedeutet, dass eingesetzte Massen (Biomasse und Wasser) ebenso wie die Produktsuspension erfasst werden. Zusätzlich ist es möglich, die Produktsuspension nach einer Messung vollständig zu trocknen und die elementare Zusammensetzung des getrockneten Rückstandes zu bestimmen. Gemäß Gleichung 3.6 kann auf diese Weise der Brennwert berechnet werden.

Ergebnisse der analysierten Produkte (vgl. Tabelle 3.5 und 4.2) zeigen, dass

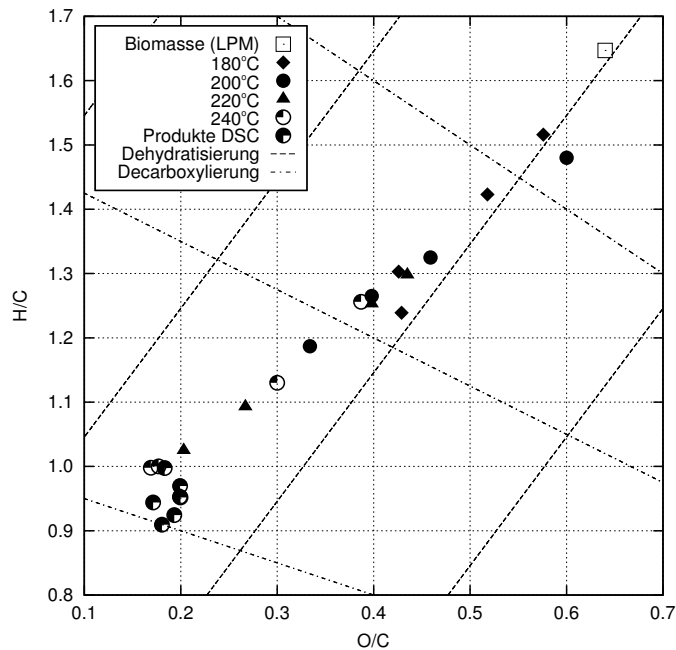


Abbildung 4.19: Vergleich der Produktzusammensetzung aus dem Laborreaktor (von 180–240 °C) und der DSC-Messungen im Van Krevelen-Diagramm. Abbildung 4.3 ist um die H/C und O/C Verhältnisse der Produkte aus den Reproduzierbarkeitsmessungen des DSCs ergänzt.

sich die Zusammensetzung der Ausgangsbiomasse durch die Messung deutlich verändert. So wird der Kohlenstoffgehalt von knapp 48 Gew.-% auf etwa 68 Gew.-% erhöht, während der Sauerstoffgehalt von etwa 41 Gew.-% auf ca. 17 Gew.-% reduziert wird. Gleichzeitig erhöht sich der Brennwert von 20 MJ kg^{-1} auf etwa 28 MJ kg^{-1} .

Diese Änderungen stimmen mit den Beschreibungen aus der Literatur für die hydrothermale Carbonisierung überein [14, 30, 74, 98]. Um die Ergebnisse direkt mit den bereits betrachteten HTC-Versuchen (durchgeführt in einem 11 Laborreaktor) aus Kapitel 4.1.1 vergleichen zu können, wurde die Abbildung 4.3 um die entsprechenden Werte der Reproduzierbarkeitsversuche erweitert (s. Abbildung 4.19). Ausgehend von der unbehandelten Biomasse nimmt das H/C und O/C Verhältnis mit zunehmender Zeit und Temperatur der Reaktion ab, sodass sich die Messpunkte entlang einer Geraden dem linken unteren Rand des Diagramms annähern. Die Produkte aus dem DSC besitzen deutlich niedrigere H/C und O/C Verhältnisse als Kohlen aus Versuchen mit Temperaturen $\leq 200 \text{ °C}$ und $\leq 720 \text{ min}$ Reaktionszeit. Da das Reaktionsgemisch

während einer DSC-Messung Temperaturen von bis zu 300 °C und insgesamt ca. 6 h Temperaturen > 100 °C ausgesetzt war, ist dieser Unterschied plausibel, weil die höchste Temperatur des Prozesses die Beschaffenheit des Produktes maßgeblich bestimmt [90].

Dagegen besitzen Kohlen, die unter härteren Bedingungen hergestellt wurden (220 °C für 720 Minuten; 240 °C für 300 und 720 min), H/C und O/C Verhältnisse, welche in einem Bereich von $\pm 0,1$ und $\pm 0,05$ mit Produkten aus dem DSC übereinstimmen. Insgesamt handelt es sich um Kohlen aus dem Übergangsbereich zwischen Braun- und sogenannter Fettkohle (engl.: bituminous coal) [129].

Aufgrund dieser Ähnlichkeit zu Produkten aus dem 1 l Labordruckreaktor kann davon ausgegangen werden, dass während der Messung in dem DSC typische Reaktionen der HTC stattgefunden haben, welche zu relativ reifen (stark carbonisierten) aber dennoch mit den Batchexperimenten aus Kapitel 4.1.1 vergleichbaren Produkten geführt haben. Dieser Aspekt ist im Hinblick auf die Verknüpfung von thermodynamischen und kinetischen Ergebnissen in Kapitel 4.4 von besonderer Bedeutung.

c) Charakteristische Temperaturen im Wärmestrom

Es konnte in Kapitel 3.4.2 gezeigt werden, dass die ersichtlichen Peaks in der temperaturabhängigen Darstellungsform reproduzierbar auftreten (s. Tabelle 3.4 und 3.5). Die den Peaks zugehörigen Temperaturen sind offensichtlich charakteristisch für die ablaufenden Reaktionen.²³ Dabei ist es für das untersuchte LPM typisch, dass das Wärmeprofil einen Doppelpeak aufweist:

Ab etwa 150 °C wird im aufgezeichneten Wärmestrom eine exotherme Reaktion ersichtlich, welche bei etwa 202 °C ein Maximum erreicht. Im weiteren Temperaturverlauf bildet sich bei 225 °C ein lokales Minimum, welches bei einer fortschreitenden Temperaturerhöhung bei 260 °C ein erneutes Maximum ausbildet.

Dieser Verlauf des Wärmeprofiles kann aufgrund fehlender Daten nicht direkt mit der Literatur verglichen werden. Es gibt jedoch Anhaltspunkte aus der Forschung zur Pyrolyse, dass natürliche Biomassen Doppelpeaks im Wärme-

²³Die Lage der Peaks ist jeweils abhängig vom Gerät, den Messzellen und dem verwendeten Messmodus [113].

strom ausbilden, während Einzelkomponenten (z. B. Cellulose) einfache Peaks erzeugen. So wurde von [46] die Bildung von Kohle mittels Pyrolyse in einem DSC untersucht. Der TS-Gehalt der Reaktionsmischungen lag bei über 70 Gew.-% und unterschied sich demnach grundlegend von typischen HTC-Bedingungen, bei denen die Biomasse vollständig von Wasser umgeben sein sollte [14]. Gemäß der Zusammenfassung der Reaktionsmuster von HTC und (trockener) Pyrolyse aus [52] unterscheiden sich die ablaufenden Reaktionstypen, sodass während der HTC die Reaktionen in Fest,- Flüssig,- und Gasphase stattfinden und ein Großteil der Zwischenprodukte in der Flüssigphase gelöst ist (vgl. Kapitel 2.2.5). Im Gegensatz dazu findet bei der Pyrolyse vorwiegend eine Reaktion in dem Feststoff unter Bildung einer Gasphase statt [52].

Trotz dieser Unterschiede zwischen HTC und Pyrolyse konnte in [46] gezeigt werden, dass reale Biomassen während der Pyrolyse jeweils zwei exotherme Peaks bilden (bei 250 °C und etwa 320 °C). Es wurde vermutet, dass der erste Peak der Umsetzung von Hemicellulose und der zweite Peak der Umwandlung von Cellulose zuzuordnen sei. Im Gegensatz zu den Doppelpeaks bildete Cellulose einen einfachen Peak zwischen 275 °C und 300 °C aus, wobei ein zunehmender Wassergehalt (bis zu 30 Gew.-%) den Peak zu niedrigeren Temperaturen verschoben hat [46].

Vor dem Hintergrund der Eigenschaften von Wasser unter hydrothermalen Bedingungen (Kapitel 2.1) und den bekannten Reaktionstypen von Hemicellulose und Cellulose (Kapitel 2.2) kann davon ausgegangen werden, dass die Doppelpeaks im Wärmestrom von LPM analog zu [46] Hemicellulose und Cellulose zuzuordnen sind. Demnach ist der Peak bei ca. 200 °C auf Hemicellulose und der bei etwa 260 °C auf Cellulose zurückzuführen. Eine weitere Betrachtung dieser Zusammenhänge erfolgt in Kapitel 4.3.4.

d) Vergleich der Reaktionswärmen mit der Literatur

Nachdem die elementare Zusammensetzung der Produkte auf die typischen Reaktionspfade der HTC hingewiesen hat (s. Abbildung 4.19), sollen die aus den zuvor diskutierten Wärmeströmen ermittelten Reaktionswärmen mit Werten aus der Literatur verglichen werden.

Gemäß der allgemeinen Definition (s. Kapitel 2.4.1) entwickelt sich der Wärmestrom für exotherme Prozesse unterhalb einer Basislinie (negative Werte).

Daher ist bereits im Zuge der Methodenentwicklung bestätigt worden, dass es sich bei der HTC von LPM um einen exothermen Prozess handelt. Für das Beispiel aus der Methodenentwicklung (s. Abbildung 3.10) ist das Flächenintegral zwischen 100 °C und dem Ende der konstanten Heizrate bei 291 °C berechnet worden, um die abgegebene Wärmemenge in dem größtmöglichen Temperaturintervall zu bestimmen. Die ermittelte Wärmemenge ist auf das trockene und aschefreie Ausgangsmaterial (daf) bezogen worden, sodass sich für das Beispiel eine Reaktionswärme ΔU_R von $-712 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ ergibt. Der arithmetische Mittelwert für fünf Versuche liegt bei $-715 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ mit einer Standardabweichung $< 2\%$ (vgl. Tabelle 4.3), womit die experimentelle Bestimmung sehr gut reproduzierbar ist.

Um diesen Wert mit Messwerten aus der Literatur zu vergleichen, wurden in Tabelle 4.3 entsprechende Reaktionswärmen aus der Literatur (dort angegeben als ΔH_R) zusammengefasst [25]. Im Gegensatz zu den Reaktionswärmen aus der Literatur sind alle gemessenen Werte des LPM jeweils geringer, was u. a. an den folgenden Gründen liegen könnte:

1. Der Wert für ΔU_R berücksichtigt nicht die verrichtete Volumenarbeit gemäß Kapitel 6.3. Dadurch, dass während der HTC ein Gas gebildet wird (vgl. Kapitel 2.2.5 und eigene Ergebnisse in Kapitel 4.1.1), dessen Volumen in dem experimentellen Aufbau des DSCs nicht erfasst werden kann, kann ΔU_R nicht direkt in ΔH_R umgerechnet werden. Erst durch ein stöchiometrisches Abschätzen der gebildeten Gasmenge ist diese Umrechnung möglich (wie in Kapitel 4.3.2 gezeigt wird).
2. Das verwendete Landschaftspflegematerial enthält ca. 30 Gew.-% Cellulose und einen nicht unerheblichen Anteil Lignin. Unter der Annahme, dass durch die einzelnen Bestandteile der Biomasse in Folge unterschiedlicher Reaktionspfade (vgl. Kapitel 2.2.5) unterschiedlich viel Wasser und CO_2 gebildet wird, würde auch unterschiedlich viel Reaktionswärme gebildet werden. Daher ist ein Unterschied zwischen dem Wert ΔH_R von $-1070 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ (reine Cellulose) und $-760 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ (Lignin enthaltene Biomasse *Populus tremula*) sowie dem Wert für LPM von $-715 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ plausibel.

Darüber hinaus können Unterschiede in den aufgeführten Reaktionswärmen der Tabelle 4.3 auf Unterschiede in den pH-Werten und dem verwendeten (isothermen) Messmodus zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu den wenigen bekannten Messwerten aus der Literatur weisen die theoretisch abgeschätzten Reaktionswärmen eine deutlich größere Spannweite (von -5,8 bis $\pm 0 \text{ MJ kg}_{\text{TS}}^{-1}$) auf (vgl. Tabelle 2.8).

Tabelle 4.3: Aufgeführt ist die gemittelte Reaktionswärme $\Delta U_{\text{R}} (\bar{X})$ von LPM aus fünf Reproduzierbarkeitsversuchen mit den jeweiligen Standardabweichungen σ . Die Reaktionswärme wurde jeweils durch eine horizontale Integration zwischen 100°C und dem Ende der konstanten Heizrate (ca. 290°C) ermittelt und anschließend auf trockenes und aschefreies Ausgangsmaterial normiert. Als Referenzwerte sind jeweils Reaktionswärmen aus dem isothermen Messmodus als ΔH_{R} angegeben [104].

	ΔU_{R} $\text{J g}_{\text{daf}}^{-1}$	^a ΔH_{R} $\text{J g}_{\text{daf}}^{-1}$	^b ΔH_{R} $\text{J g}_{\text{daf}}^{-1}$
\bar{X}	-715.1	-1070	-760
σ	± 15.3	± 110	± 270

^a Cellulose (240°C , TS-Gehalt 20 Gew.-%, pH 7), aus [104]. ^b Holz (*Populus tremula*, 240°C , TS-Gehalt 20 Gew.-%, pH 7), aus [104].

Zusammenfassung

Insgesamt haben die Ergebnisse der betrachteten Punkte a) bis d) bestätigt, dass es sich bei der HTC von LPM um einen exothermen Prozess handelt, welcher nur geringfügig durch Zitronensäure beeinflusst wird. Bei der Umsetzung von 0,25 g LPM mit 1 ml 0,08 molarer Zitronensäure konnte eine Reaktionswärme von $(-715 \pm 15) \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$, mit Wasser von $(-660 \pm 3) \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ ermittelt werden. Die Größenordnung der Reaktionswärme liegt damit im Bereich der Messwerte von [25], weicht jedoch deutlich von den theoretisch abgeschätzten Werten aus der Literatur, welche mit bis zu $-5,8 \text{ MJ kg}_{\text{TS}}^{-1}$ angegeben werden [24], ab. Daher soll im folgenden Kapitel diese Diskrepanz zwischen Messwert und theoretisch abgeschätzter Reaktionswärme betrachtet werden.

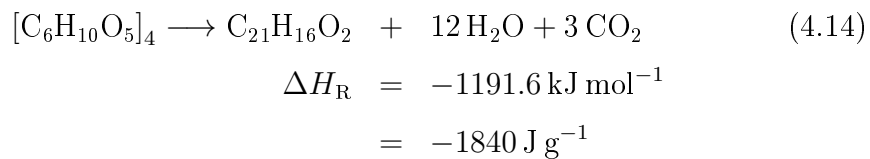
4.3.2 Abschätzung der Reaktionswärme von LPM

In diesem Kapitel soll das methodische Vorgehen zur theoretischen Abschätzung der Reaktionswärme aus Experimente an dem DSC beschrieben werden.

Ergebnisse dieser Abschätzung sollen mit den Messwerten aus Kapitel 4.3.1 verglichen werden. Dieses Vorgehen ist erstmals möglich, da mit einer DSC-Messung ausreichend Feststoff für eine Elementaranalyse und Massenbilanz generiert wird.

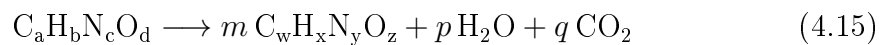
Methodisches Vorgehen

Gemäß der Darstellungen in Kapitel 2.4.2 beruht die theoretische Abschätzung der Reaktionswärme entweder auf der Berechnung über Standardbildungsenthalpien oder über Massen- und Energiebilanzen. Da für die vorliegenden Experimente die Standardbildungsenthalpien für die einzelnen Edukte und Produkte nicht bekannt sind, soll die Reaktionswärme über Massen- und Energiebilanzen berechnet werden. Als Grundlage für diese Berechnung dient der häufig zitierte Ansatz von Bergius [2]. In diesem wurde die Reaktion von Cellulose auf eine Dehydratisierung und Decarboxylierung reduziert. Die entsprechende Reaktionsgleichung (s. Gleichung 2.2) beschreibt die Umwandlung von Cellulose in Kohle, CO_2 und H_2O , wobei weitere Nebenprodukte (wie z. B. CH_4) oder im Wasser gelöste Komponenten (DOM) nicht berücksichtigt wurden. Durch die Verwendung der Verbrennungsenthalpie in Form des Brennwertes (an Stelle der Standardbildungsenthalpie gemäß Gleichung 6.23) und einer Massenbilanz des durchgeführten Celluloseversuches hat Bergius die Reaktionswärme ΔH_R berechnet.



Unberücksichtigt bleibt in diesem Ansatz jedoch die Energie, welche in den Nebenprodukten der HTC (z. B. DOM, oder Gasen) gebunden ist. Abhängig von den Prozessbedingungen können nach der HTC in dem Prozesswasser bis zu 30 Gew.-% von dem im Ausgangsmaterial enthaltenen Kohlenstoff vorliegen [109]. Für die HTC von LPM liegen bis zu 20 g l^{-1} Kohlenstoff in der Flüssigphase vor (Experimente aus Kapitel 4.1.1). Somit wird deutlich, dass der Ansatz nach Gleichung 4.14 zur theoretischen Abschätzung der Reaktionswärme die gebildete Reaktionswärme systematisch überschätzt [25, 34].

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit der Ansatz von Bergius dahingehend modifiziert, dass gelöste Komponenten (DOM) berücksichtigt werden. Eine Analyse des DOMs (wie in Kapitel 4.1.1) ist in dem Versuchsaufbau des DSCs mit einem Probenvolumen $< 2\text{ ml}$ nicht realisierbar gewesen. Stattdessen wurde ausgehend von Gleichung 4.14 die verwendete Biomasse (LPM) in Kohle, CO_2 und H_2O umgewandelt. Unter der Annahme, dass das gesamte gelöste organische Material durch die Trocknung bei 105°C (s. Versuchsdurchführung in Kapitel 3.4.2) in der Kohle gebunden ist, wurde anschließend für jeden Versuch ein Gleichungssystem nach dem folgenden Muster aufgestellt:



Im Gegensatz zu der stöchiometrischen Bilanzierung aus Kapitel 4.1.3 kann die Umwandlung der Biomasse gemäß Gleichung 4.15 nicht vollständig geschlossen werden. Um dennoch eine einheitliche Berechnung zu gewährleisten, wurden die Reaktionsgleichungen mit absteigenden Prioritäten auf die Elemente C, O und N ausgeglichen. Auf Grund der geringen molaren Masse besitzt Wasserstoff nur einen geringen Einfluss auf das Schließen der Massenbilanz. Die Reaktionswärme $\Delta H_{\text{R}}^{\text{calc}}$ wird anschließend gemäß Gleichung 2.42 berechnet. Dies geschieht unter Verwendung der trockenen und aschefreien Massen der verwendeten Biomasse und der erhaltenen Kohle, sowie den jeweils berechneten Brennwerten.

Ergebnisse der Abschätzung

Als Datengrundlage für die theoretische Abschätzung der Reaktionswärme werden die fünf Versuche aus den Reproduzierbarkeitsmessungen (ohne Artefakte) verwendet. Für jeden der Versuche wurde gemäß Gleichung 4.15 eine Reaktionsgleichung erstellt und für den Feststoff der Brennwert (HHV) berechnet (s. Gleichung 3.6). Die Massenbilanzen für diese stark vereinfachten Reaktionsgleichungen konnten insgesamt zu 97 Gew.-% geschlossen werden. Aufgrund der starken Vereinfachung auf drei Produkte (Kohle, CO_2 und H_2O) ist ein weiteres Schließen der Bilanzen nicht möglich gewesen. Für einen Versuch ist in Tabelle 4.4 die vollständige Reaktionsgleichung dargestellt. In dem dargestellten Beispiel wurde während der Carbonisierung von $0,249 \text{ g}_{\text{TS}}$ LPM

Tabelle 4.4: Beispiel einer Massen- und Energiebilanz für einen Versuch mit LPM: Die komplette Produktsuspension wurde in Glaseinsätzen bei 105 °C getrocknet, sodass ausschließlich die volatilen Komponenten und energiehaltigen Gase (CH₄) vernachlässigt wurden. Die Bilanzierung erfolgte auf Basis von Messwerten, die Berechnung von $\Delta U_R^{\text{calc1}}$ nach Gleichung 4.17 und 2.42.

	Biomasse (LPM)	→	Kohle + DOM _{TS}	+	CO ₂	+	H ₂ O
	0,314 C _{32,2} H _{52,2} NO _{21,4}	→	0,286 C _{27,2} H _{25,2} NO _{5,3}	+	2,35 CO ₂	+	0,5 H ₂ O
<i>M</i> / g mol ⁻¹	794,4		450,1		44,0		18,0
<i>n</i> / mmol	0,314		0,286		2,35		0,5
<i>m</i> / g _{daf}	0,2494		0,1287		0,1034		0,0101
HHV / MJ kg _{daf} ⁻¹	19,79 ^a		29,82 ^b		-		-
r = 4,70							
$\Delta U_R^{\text{calc1}} = -4446 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$							

^a HHV Messwert gemäß DIN 51900-2. ^b HHV berechnet gemäß [120].

etwa 0,01 g H₂O und 0,103 g CO₂ gebildet. Die Massen für Wasser und CO₂ wurden stöchiometrisch ermittelt und repräsentieren in der Summe den fehlenden Anteil von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Gesamtbilanz. Die Masse der Kohle und der Biomasse sind dagegen messtechnisch erfasste Größen. Die Ergebnisse zeigen, dass entgegen der Beschreibungen aus der Literatur [14] in dem Beispiel deutlich mehr CO₂ als H₂O gebildet wird. Das molare Verhältnis von Decarboxylierung zu Dehydratisierung *r* (s. Gleichung 2.11) liegt in dem Beispiel bei 4,70. Nach [14] sei dagegen für hydrothermale Reaktionen ein Verhältnis zwischen 0,2 und 1 typisch. Wie später gezeigt wird, liegen die Gründe für dieses erhöhte Verhältnis von *r* in der starken Vereinfachung auf CO₂ und H₂O als Nebenprodukte.

Unabhängig von den stöchiometrisch ermittelten Mengen von CO₂ und H₂O wird der Brennwert (HHV) durch die HTC um ca. 50 % gesteigert, sodass sich für die Berechnung von ΔH_R^{calc} eine Reaktionswärme von ungefähr -4402 J g_{daf}⁻¹ ergibt. Per Definition ist die Reaktionsenthalpie *H* die Summe aus der Inneren Energie *U* und der Volumenarbeit *pV* (s. Kapitel 6.3).

$$H = U + pV \quad (4.16)$$

Da in dem vorliegenden Beispiel über die Reaktionsgleichung die Menge des entstandenen Gases (CO₂) gegeben ist, kann ΔH in ΔU umgerechnet werden. Dazu wird angenommen, dass das ideale Gasgesetz der Form $pV = nRT$ gültig ist, sodass der Term für die Volumenarbeit aus Gleichung 4.16 durch nRT ausgetauscht werden kann. Auf diese Weise kann mit der neugebildeten

CO₂-Stoffmenge Δn_R , der idealen Gaskonstante R und der maximalen Reaktionstemperatur (300 °C) T die Reaktionswärme ΔU_R^{calc} berechnet werden.²⁴

$$\Delta U_R^{\text{calc1}} = \Delta H_R^{\text{calc1}} - \Delta n_R \cdot R \cdot T \quad (4.17)$$

Für das Beispiel ergibt sich somit ein Wert für $\Delta U_R^{\text{calc1}}$ von $-4446 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$, sodass der Unterschied zwischen ΔH_R^{calc} und ΔU_R^{calc} unter 1 % liegt. Insgesamt beträgt der Mittelwert für die fünf Reproduzierbarkeitsmessungen von $\Delta U_R^{\text{calc1}}$ $(-4535 \pm 215) \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$.

Vergleich gemessener und abgeschätzter Reaktionswärme

Mit der aufgezeigten Methode ist eine Reaktionswärme $\Delta U_R^{\text{calc1}}$ von etwa $-4446 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ abgeschätzt worden. Dieser Wert ist fast sieben mal höher als der gemessene Wert der Reaktionswärme in diesem Versuch.

Damit stimmt die Überschätzung der Reaktionswärme mit Beschreibungen aus der Literatur überein, in denen beschrieben ist, dass eine Abschätzung die Reaktionswärmen um bis zu 600 % überbewertet. Als Hauptgründe für diese Differenz werden das gelöste organische Material (DOM) der Flüssigphase und energiehaltige Gase angesehen, welche in den Berechnungen nicht berücksichtigt wurden [25].

Um immerhin einen großen Teil der gelösten Komponenten zu berücksichtigen, wurde in dem Ansatz für die Berechnung von calc1 die Produktsuspension nicht in Feststoff und Flüssigphase aufgeteilt (wie es meistens üblich ist), sondern vollständig bei 105 °C getrocknet. Für dieses Vorgehen wurde angenommen, dass der überwiegende Teil von dem DOM in dem festen Rückstand vorliegt. Unberücksichtigt bleiben dagegen bei 105 °C volatile Komponenten (z.B. Ameisensäure) und auch entstandene brennbare Gase. Trotz dieser Anpassungen überschätzt $\Delta U_R^{\text{calc1}}$ deutlich die gemessene Reaktionswärme in der gleichen Größenordnung wie andere Werte aus der Literatur [24, 25]. Aus diesem Grund kann gefolgert werden, dass insbesondere die volatilen und gasförmigen Produkte der HTC einen großen Einfluss auf die Berechnung der Reaktionswärme über Energie- und Massenbilanzen ausüben. Damit sind diese

²⁴Da im Folgenden weitere Berechnungsansätze betrachtet werden, wird an dieser Stelle der Indices calc eingeführt, welcher abhängig von dem Ansatz zur Berechnung fortlaufende Nummern erhält und auf einen berechnen Wert hinweist.

Komponenten hauptverantwortlich für das Überschätzen der Reaktionswärme. Um zu überprüfen, welchen Einfluss volatile und gasförmige Komponenten in der Abschätzung von $\Delta U_R^{\text{calc1}}$ haben, wurden zwei weitere Ansätze betrachtet (s. Tabelle 6.9) und jeweils mit dem gemessenen Wert der Reaktionswärme verglichen:

Ansatz zur Bestimmung von $\Delta U_R^{\text{calc2}}$: Anders als in dem ersten Ansatz (calc1) wird in diesem zweiten Ansatz nicht davon ausgegangen, dass der gesamte Kohlenstoff der Gasphase in Form von CO_2 gebunden ist, sondern dass ein Teil als CH_4 vorliegt. Auf diese Weise soll auf der Produktseite ein brennbarer Bestandteil berücksichtigt werden, sodass der Wert von $\Delta U_R^{\text{calc2}}$ gesenkt wird. Dieser Ansatz kann damit begründet werden, dass eigene Untersuchungen (s. Kapitel 4.1.1) und Beschreibungen aus der Literatur bestätigen, dass der CH_4 -Anteil mit zunehmender Reaktionszeit und Temperatur ansteigt [14, 131].

Da für den gewählten Versuchsaufbau an dem DSC keine Messwerte für den CH_4 -Anteil in der Gasphase vorliegen, wird für die Berechnung auf Literaturwerte zurückgegriffen. So wurden in einem ähnlichen Experiment Holzspäne mit einem TS-Gehalt von 10 Gew.-% bei 303 °C und einem pH-Wert von 9 umgesetzt, wodurch der Methangehalt in der entstehenden Gasphase anschließend bei 23 Vol.-% gelegen hat. Dieser Wert wird auf die Berechnung aus Tabelle 4.4 übertragen, sodass 23 % des Kohlenstoffs aus der Gasphase in diesem Ansatz als CH_4 gebunden sind, während die restlichen 77 % weiterhin als CO_2 vorliegen. Der verbleibende Sauerstoff wird in zusätzlichem Wasser gebunden (s. Tabelle 6.9). Insgesamt ist die Massenbilanz in diesem Ansatz calc2 zu 98 Gew.-% geschlossen. Als Reaktionswärme $\Delta U_R^{\text{calc2}}$ ergibt sich ein Wert von $-2541 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$. Es wird deutlich, dass durch die Berücksichtigung von energetisch hochwertigen Bestandteilen in der Gasphase der Wert für die Reaktionswärme fast halbiert wird. Gleichzeitig reduziert sich das Verhältnis von Decarboxylierung zu Dehydratisierung r (s. Gleichung 2.11) auf einen für HTC-Bedingungen realistischen aber dennoch überhöhten Wert von 1,10.

Ansatz zur Bestimmung von $\Delta U_R^{\text{calc3}}$: Um die Massenbilanz komplett zu schließen, werden in diesem Ansatz zusätzliche Annahmen getroffen. So wird die Reaktionsgleichung durch ein zusätzliches Molekül ergänzt, welches

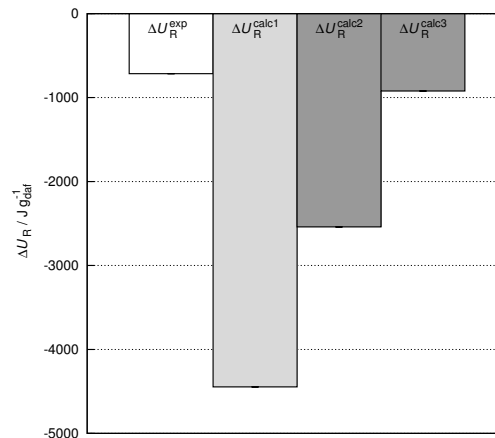


Abbildung 4.20: Vergleich von ΔU_R^{exp} und drei weiteren abgeschätzten Werten: $\Delta U_R^{\text{calc1}}$ wurde berechnet nach den Werten aus Tabelle 4.4; $\Delta U_R^{\text{calc2}}$ wurde abgeschätzt unter der Annahme, dass zusätzlich CH_4 gebildet wurde; $\Delta U_R^{\text{calc3}}$ wurde abgeschätzt mit Werten für CH_4 , CO_2 und H_2O und einem hypothetischen Molekül, welches die Massenbilanz vollständig schließt.

idealisiert die volatilen Bestandteile darstellt. Dieses Molekül besteht aus den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Der Brennwert wird nach Gleichung 3.6 berechnet. Der Massenverlust durch das Öffnen der Zelle wird als gebildetes CO_2 definiert. Wie in dem Ansatz zuvor werden 23 % des Kohlenstoffs der Gasphase dem Methan zugewiesen. Der verbleibende Sauerstoff wird vollständig in Wasser gebunden. Auf diese Weise enthält das volatile Molekül ausschließlich die verbleibenden Bestandteile des Stickstoffs, Wasserstoffs und Kohlenstoffs. Insgesamt ist die Stoffbilanz für diesen Ansatz zu 100 Gew.-% geschlossen. Der berechnete Wert für $\Delta U_R^{\text{calc3}}$ liegt auf diese Weise bei $-922 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$. Das Verhältnis von Decarboxylierung zu Dehydratisierung r liegt bei 0,23 und befindet sich somit an der unteren Grenze des aus der Literatur benannten Bereiches für hydrothermale Reaktionen von 0,2 [14]. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Abschätzungen sind zusammen mit dem Messwert ΔU_R^{exp} in Abbildung 4.20 zusammengefasst. Dadurch, dass die Abschätzungen auf unterschiedlichen Annahmen basieren, liegen die Reaktionswärmen in einem Bereich zwischen -4446 und $-922 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$. Diese unterschiedlichen Werte spiegeln den Bereich der aus der Literatur angegebenen Werte wider [2, 24]. Gleichzeitig wird deutlich, dass Abschätzungen, bei denen die Zusammensetzung der Nebenprodukten weiter differenziert wird, am besten mit dem Messwert übereinstimmen.

Um jedoch derart differenzierte Abschätzungen vorzunehmen, sind starke Vereinfachungen, Annahmen oder aufwändige Analysen erforderlich.

Auch muss berücksichtigt werden, dass die vorgestellten theoretischen Abschätzungen der Reaktionswärme keine Informationen zur Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Wärmeentwicklung liefern. Aus diesem Grund können theoretische Abschätzungen die experimentellen Messungen nicht ersetzen.

Es bleibt jedoch zu hinterfragen, ob die thermischen Effekte in dem Temperatur- und Zeitfenster der Messung vollständig erfasst werden und somit die elementaren Änderungen in der Kohle vollständig repräsentieren können.

Einfluss des Zeit- und Temperaturintervalls der Messung

Die HTC ist als Reaktion bekannt, welche über einen Zeitraum von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden (abhängig von der Temperatur) abläuft [14, 24]. Im Fall der für die Messungen verwendeten Heizrate von 1 K min^{-1} vergehen im Temperaturscan Messmodus zwischen dem Beginn hydrothormaler Reaktionen um 100 °C [9] und dem Ende der konstanten Heizrate etwa 3,3 h. Dieser Zeitrahmen entspricht in etwa der Zeitspanne, welche in Messungen durch [25] betrachtet wurden (3,5 h). In diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Großteil der exothermen Effekte innerhalb der ersten 3,5 h auftritt.

Diese Beobachtungen bedeuten im Temperaturscan-Messmodus, dass vor dem Hintergrund der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Gesetz von Arrhenius) und dem Erreichen von Temperaturen von bis zu 300 °C davon ausgegangen werden kann, dass die thermischen Effekte während einer Messung nahezu vollständig erfasst werden.

Zusammenfassung

Bislang war es nicht möglich an einem durchgeführten HTC-Versuch die Reaktionswärme sowohl zu messen, als auch theoretisch abzuschätzen. Da in der Literatur die theoretisch abgeschätzten Reaktionswärmen die gemessenen Reaktionswärmen deutlich überschätzen, war es naheliegend, die Messungen und theoretischen Abschätzungen an einem Versuch miteinander zu vergleichen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktionswärme experimentell sehr gut und reproduzierbar bestimmt werden kann. Die über einfache Massen- und

Energiebilanzen abgeschätzten Reaktionswärmen überschätzen diese experimentell ermittelten Werte um mehr als ein Sechsfaches. Erst durch zusätzliche Annahmen und die Berücksichtigung von Methan und volatilen Komponenten kann die abgeschätzte Reaktionswärme dem Messwert angenähert werden. Diese zusätzlichen Vereinfachungen bedeuten jedoch neue Unsicherheiten oder auch apparative Anforderungen, sodass eine theoretische Abschätzung unpraktikabel ist.

Daher stellt sich die Frage, inwieweit sich die Reaktionswärme der HTC von unterschiedlichen Biomassen unterscheidet und ob eine weitere Differenzierung in einzelne Bestandteile der Biomasse erforderlich ist.

4.3.3 Untersuchung von Referenzbiomassen

Nachdem in Kapitel 4.3.2 gezeigt werden konnte, dass eine theoretische Abschätzung der Reaktionswärme nur durch zusätzliche Annahmen und Vereinfachungen durchgeführt werden kann und großen Unsicherheiten unterliegt, sollen in diesem Kapitel Referenzbiomassen untersucht werden. Gemäß des in Kapitel 2.2.5 dargestellten Reaktionsnetzes der HTC ist davon auszugehen, dass unterschiedliche Zusammensetzungen der Biomassen einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionswärme ausüben. Die Untersuchung von Referenzbiomassen soll zeigen, inwieweit weiterführende biomasseabhängige Untersuchungen zukünftig erforderlich sind. Auch soll der Einfluss der Biopolymere (insbesondere Lignin und Cellulose) auf die Bildung der Reaktionswärme betrachtet werden. Um diese Fragestellungen zu bearbeiten, wurden mit der entwickelten Methode an dem DSC vergleichbare Versuche a) von drei realen Referenzbiomassen und b) von drei Biomasse-Modellkomponenten durchgeführt. Diese Versuchsreihen sollen jeweils Unterschiede im Wärmeprofil und in den resultierenden Reaktionswärmen aufzeigen. Zusätzlich sollen für reale Referenzbiomassen, Biomasse-Modellkomponenten und Landschaftspflegematerial die Änderungen der elementaren Zusammensetzung durch die HTC verglichen und im Zusammenhang mit der gemessenen Reaktionswärme diskutiert werden (Unterkapitel c)).

a) Untersuchung realer Referenzbiomassen

Als reale Referenzbiomassen wurden Rotbuchenlaub (EB), Rübenblatt (BL) und Schilf (RE) untersucht. Während sich die beiden erstgenannten Biomassen hinsichtlich des Wachstumsorts und der molekularen Zusammensetzung (vgl. Tabelle 3.2) stark vom LPM unterscheiden, handelt es sich bei Schilf um eine zum LPM vergleichbare Biomasse. Im Folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert werden.

Die Wärmeprofile: Die erhaltenen Wärmeprofile sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die erhaltenen Signale jeweils auf trockenes und aschefreies Einsatzmaterial normiert. Vergleichbar zu dem bereits diskutierten Wärmestromprofil von LPM (s. Abbildung 4.18) zeigen die Wärmeströme von Rotbuchenlaub und Schilf in dem Temperaturbereich zwischen 140 und 280 °C zwei Peaks. Dieser sogenannte Doppelpeak im Wärmestrom ist bei den einzelnen Biomassen jeweils unterschiedlich stark ausgeprägt und auch die Extrempunkte des Wärmestroms befinden sich jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen: Während bei LPM der erste und

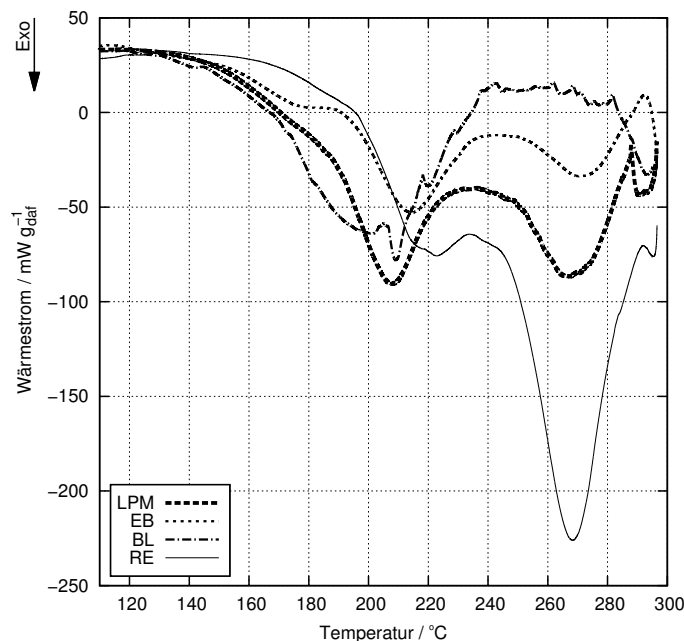


Abbildung 4.21: Ergebnisse der vier untersuchten realen Biomassen: Landschaftspflegematerial (LPM), Rotbuchenlaub (EB), Rübenblatt (BL) und Schilf (RE) im Bezug auf die jeweiligen Wärmeprofile.

zweite Peak (T_{P1} und T_{P2}) nahezu gleich intensiv und fast symmetrisch bei 208,7 und 269,4 °C sind, sind die Wärmeströme von Rotbuchenlaub und Schilf asymmetrisch. Diese Asymmetrie ist durch eine Lage des ersten Minimums bei höheren Temperaturen (T_{P1} von EB 214,2 °C; T_{P1} von RE 222,8 °C) und einer unterschiedlichen Intensität der Peaks (z.B. T_{P2} von Schilf ausgeprägter als T_{P1}) gekennzeichnet.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Wärmeströmen von EB, RE und LPM verhält sich der Wärmestrom von Rübenblatt (BL) anders: Nach einer Ausbildung von T_{P1} (208,9 °C) stagniert der negative Wärmestrom bei einer weiteren Temperaturerhöhung, sodass kein zweiter exothermer Peak ausgebildet wird. Neben diesem Hauptmerkmal des Wärmestroms von BL ist auffällig, dass im Vergleich zu den drei anderen Wärmeströmen das Signal von BL durch kleine und kurzfristige Schwankungen gestört ist. Da diese Schwankungen in allen Wiederholungsmessungen zu unterschiedlichen Temperaturen (jedoch bevorzugt bei $T > 200$ °C) auftreten, kann vermutet werden, dass während der HTC von Rübenblatt andere Reaktionspfade als bei der HTC von LPM ablaufen. So ist es denkbar, dass die Schwankungen im Wärmestrom z.B. auf eine Gasentwicklung (Phasenübergänge) oder Bewegungen im Reaktionsgemisch (in Folge der Gasentwicklung) zurückzuführen sind (vgl. dazu Einflüsse auf Wärmestromprofile in [113]). Da Unterschiede in den Reaktionspfaden zu unterschiedlichen Produkten führen können, wird dieser Aspekt in der Betrachtung der elementaren Zusammensetzung von Edukten und Produkten nochmals aufgegriffen.

Insgesamt weisen die Signalverläufe in den Wärmestromprofilen auf unterschiedliche und unterschiedlich intensive Reaktionen der jeweiligen Biomassen hin. Da der aufgezeichnete Wärmestrom jeweils die Summe der Reaktionswärmen aller ablaufenden Einzelreaktionen (exotherm und endotherm) widerspiegelt [113], kann nicht zwischen Einzelreaktionen unterschieden werden. Für Bereiche, in denen sich exotherme Peaks ausbilden, gilt daher, dass in dem Reaktionsgemisch bei der entsprechenden Temperatur die exothermen Reaktionen überwiegen. Aus diesem Grund bedeuten die unterschiedlichen Wärmestromprofile der betrachteten vier Biomassen, dass sich jeweils das Reaktionsnetzwerk (s. Kapitel 2.2.5) unterscheidet.

Diese Unterschiede im Wärmeprofil haben einen direkten Einfluss auf die er-

mittelte Reaktionswärme, welche aus der Fläche unter der Basislinie berechnet wird (vgl. Kapitel 3.4.3).

Die Reaktionswärmen: Für die vier betrachteten Biomassen sind ermittelte Werte der Reaktionswärmen ΔU_R in Abbildung 4.22 zusammengefasst. Die Werte sind jeweils auf trockenes und aschefreies Ausgangsmaterial normiert und stellen den Mittelwert aus Doppelbestimmungen dar. Für die Einzelwerte der jeweiligen Messungen wurde die Standardabweichung σ gemäß Gleichung 6.2 berechnet. Die Abweichung liegt mit Ausnahme der Doppelbestimmungen von Rotbuchenlaub ($25 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$) jeweils unter $10 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ und kann somit vernachlässigt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionswärme der

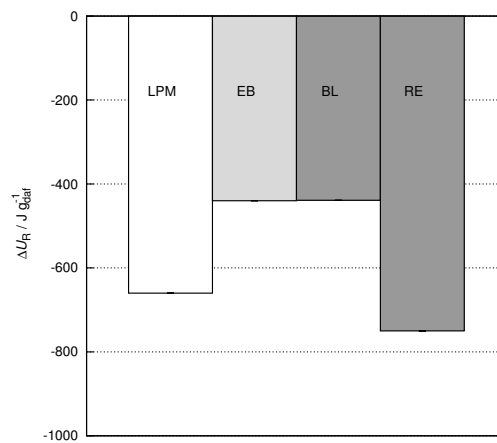


Abbildung 4.22: Ergebnisse der vier untersuchten realen Biomassen (Landschaftspflegematerial (LPM), Rotbuchenlaub (EB), Rübenblatt (BL) und Schilf (RE)). Dargestellt sind aus Doppelbestimmungen gemittelte Reaktionswärmen.

vier betrachteten Biomassen zwischen -439 und $-750 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ liegt und damit um bis zu 40 % voneinander abweicht. Während sich Schilf (RE, $-750 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$) und Landschaftspflegematerial (LPM, $-660 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$) als vermeintlich ähnliche Biomassen um $110 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ unterscheiden, liegen die Unterschiede zwischen LPM und Rotbuchenlaub (EB, $-440 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$) bzw. Rübenblatt (BL, $-339 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$) bei ca. $220 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$. Diese Ergebnisse haben eine besondere Bedeutung auf die folgenden zwei Aspekte:

1. Die Wärmeentwicklung der vier untersuchten Biomassen liegt in einer untereinander vergleichbaren Größenordnung $< 1000 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ und damit deutlich unter den ersten theoretischen Abschätzungen der Reaktionswärme

von $5,8 \text{ MJ kg}_{\text{TS}}^{-1}$ [24]. Damit wird auf der einen Seite der Messwert von LPM aus dieser Arbeit bestätigt und auf der anderen Seite die Größenordnung der Messwerte von Funke [25, 47].

Wie darüber hinaus diskutiert wurde [26], ist hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit einer HTC-Anlage bei derart niedrigen Reaktionswärmen ein optimiertes Wärmemanagement erforderlich. Im Rahmen dieses Wärmemanagements wird es notwendig sein, die Unterschiede in der Reaktionswärme, die wie gezeigt bis zu 40 % betragen können, zu berücksichtigen.

2. Die gewählte Darstellung und Normierung in Abbildung 4.22 ist ein Beispiel dafür, dass die jeweilige Zusammensetzung (insbesondere der Aschegehalt) bei einer Beschreibung der Reaktionswärme berücksichtigt werden muss. Obwohl die Zusammensetzungen von EB und BL (s. Tabelle 3.2) sehr unterschiedlich sind, ergeben sich bei einer Normierung auf trockenes und aschefreies Ausgangsmaterial vergleichbare Reaktionswärmen. Bei einem Bezug von ΔU_{R} auf das trockene Ausgangsmaterial liegen die Reaktionswärmen dagegen in einem Bereich von -334 bis $-727 \text{ J g}_{\text{TS}}^{-1}$. Damit unterscheiden sich die Reaktionswärmen der einzelnen Biomassen um mehr als 50 %. Je mehr Asche in der Biomasse enthalten ist, desto niedriger ist die Reaktionswärme bezogen auf das trockene Ausgangsmaterial. Für EB (mit einem Aschegehalt von ca. 10 Gew.-%) ergibt sich ΔU_{R} von $-398 \text{ J g}_{\text{TS}}^{-1}$ während ΔU_{R} von BL (mit einem Aschegehalt von ca. 24 Gew.-%) bei $-334 \text{ J g}_{\text{TS}}^{-1}$ liegt. Pro Gramm des organischen Materials wird bei Rübenblatt also mehr Wärme freigesetzt. Da jedoch weniger Organik in der Biomasse vorhanden ist, liegt der Wert für die Reaktionswärme bezogen auf trockenes Ausgangsmaterial deutlich unter der Reaktionswärme von EB. Dieser Effekt muss bei dem Optimieren des von [26] genannten Wärmemanagements berücksichtigt werden.

Die bisher dargestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass die Zusammensetzung der Biomasse einen großen Einfluss auf die Reaktionswärme hat. Um diesen Einfluss hinsichtlich einzelner Bestandteile der Biomasse zu spezifizieren, wurden in Abbildung 4.23 die ermittelten Reaktionswärmen der vier Biomassen gegen den Sauerstoffgehalt der Ausgangsbiomasse (a) und die Reaktionswärmen gegen die jeweiligen Summen der Cellulose- und Hemicellulose-Anteile der Ausgangsbiomasse (b) aufgetragen. Entsprechend der eingezeichneten Trend-

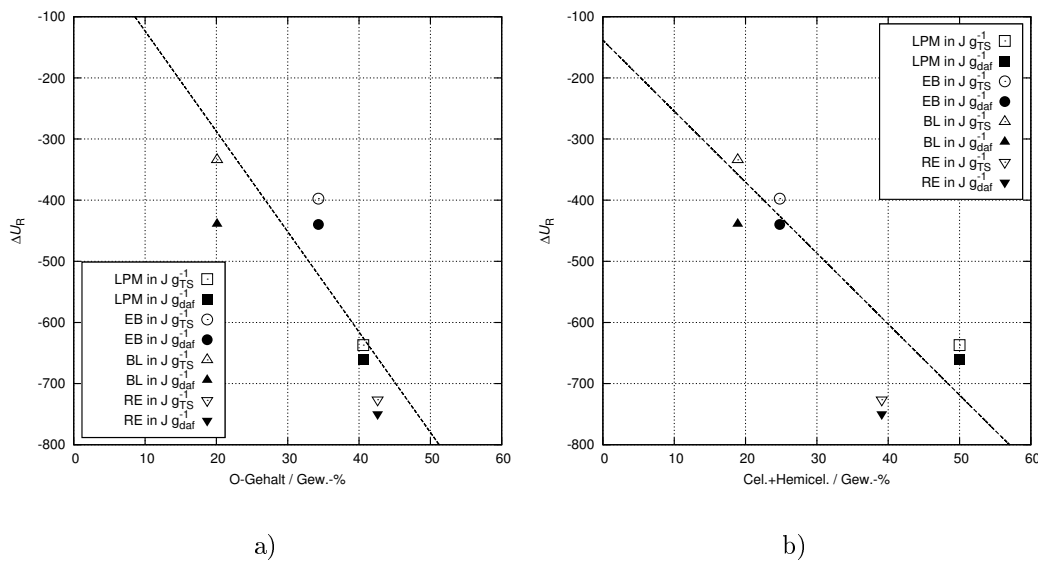


Abbildung 4.23: Einfluss der Biomassezusammensetzung auf die Reaktionswärme für die Biomassen Landschaftspflegematerial (LPM), Rotbuchenlaub (EB), Rübenblatt (BL) und Schilf (RE). Dargestellt ist jeweils mit Trendlinie a) die Reaktionswärme ΔU_R in Abhängigkeit von dem Sauerstoffgehalt des Ausgangsmaterials und b) ΔU_R in Abhängigkeit von der Summe der Anteile von Cellulose und Hemicellulose (gemäß Tabelle 3.2).

linien konnte gezeigt werden, dass sowohl mit einem zunehmenden Sauerstoffgehalt, als auch einem zunehmenden Gehalt an Hemicellulose und Cellulose in der Ausgangsbiomasse der Betrag der freiwerdenden Reaktionswärme zunimmt (Zunahme von $|\Delta U_R|$). Dies stimmt mit der Annahme überein, dass Reaktionen der Dehydratisierung und Decarboxylierung hauptsächlich für den exothermen Charakter der HTC verantwortlich sind [25]. Beide Reaktionen werden durch den Sauerstoffgehalt des Ausgangsmaterial limitiert. Folglich kann ein erhöhter Sauerstoffanteil im Ausgangsmaterial tendenziell die Bildung von CO_2 bzw. H_2O und damit die Bildung der Reaktionswärme fördern. In diesem Zusammenhang verdeutlicht der aufgezeigte Trend in Abbildung 4.23 b), dass Cellulose und Hemicellulose die wichtigsten O-enthaltenden Komponenten der Biomasse sind (s. Kapitel 2.2.1). Daher ist davon auszugehen, dass ihr Anteil in dem Ausgangsmaterial wesentlich die Reaktionspfade und die Menge der freiwerdenden Reaktionswärme beeinflusst. Dieser Aspekt soll im Folgenden untersucht werden, indem die drei Hauptkomponenten Lignin, Cellulose und Hemicellulose näher betrachtet werden.

b) Untersuchung von Biomasse-Modellkomponenten

Als Biomasse-Modellkomponenten wurden Cellulose (CEL), Lignin (LIG) und Xylose (XYL) verwendet. Während es sich bei Cellulose und Lignin jeweils um Polymere handelt, stellt Xylose ein Monosaccharid dar, welches als Ersatz für Hemicellulose eingesetzt wurde. Im Folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse zusammen mit dem Landschaftspflegematerial (LPM) dargestellt und diskutiert werden. Nach einer Betrachtung der Wärmeströme und Reaktionswärmen soll in einem abschließenden Kapitel auf die Änderungen der elementaren Zusammensetzung eingegangen werden.

Die Wärmeprofile: Zusammen mit dem Signal von LPM sind in Abbildung 4.24 die Wärmeprofile der drei Biomasse-Modellkomponenten dargestellt. Die Signale sind jeweils auf trockenes und aschefreies Ausgangsmaterial normiert und weisen die folgenden Besonderheiten auf: Im Gegensatz zu den realen

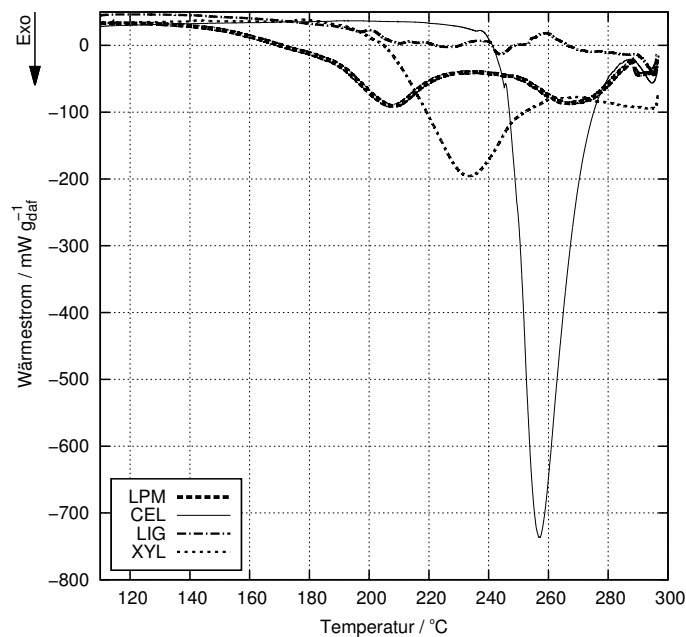


Abbildung 4.24: Wärmeprofile der Biomasse-Modellkomponenten Cellulose (CEL), Lignin (LIG) und Xylose (XYL, als Ersatz für Hemicellulose) im Vergleich zu Landschaftspflegematerial (LPM).

Biomassen weisen Cellulose und Xylose jeweils nur einzelne Peaks im Wärmestrom auf. Dabei unterscheidet sich die Lage der Peaks. Während Cellulose den minimalen Wärmestrom bei 256,5 °C besitzt, befindet sich der entsprechende

Peak bei Xylose bei 231,7 °C. Darüber hinaus stimmt die Position der Peaks von CEL und XYL nicht mit den zwei Peaks von LPM überein.

Auch die Initialtemperaturen (Temperaturen bei denen die exothermen Reaktionen beginnen) unterscheiden sich bei Xylose und Cellulose deutlich voneinander. Gemäß der Beschreibungen aus Kapitel 2.2 treten bei reiner Cellulose erste ersichtliche Reaktionen der Dehydratisierung – und damit einhergehend ein negativer Verlauf im Wärmestromprofil – bei Temperaturen > 220 °C ein. Ein Beginn der Reaktionen ist in dem Profil bereits ab etwa 200 °C zu erkennen. Im Unterschied zu Cellulose zeigt das Wärmestromprofil von Xylose bereits bei Temperaturen um 180 °C einen exothermen Reaktionsverlauf an. Damit stimmen die Ergebnisse mit Beschreibungen aus der Literatur (s. Kapitel 2.2.5) überein und können u. a. damit erklärt werden, dass die exothermen Reaktionen (insbesondere Dehydratisierung) erst an den Monomeren der Cellulose stattfinden können. Voraussetzung für diese exothermen Reaktionen ist daher, dass die verhältnismäßig stabile (kristalline) Cellulose hydrolysiert wird. Dieser Prozess kann ab etwa 180 °C auftreten, wobei zunehmende Temperaturen um 220 °C die Reaktionen stark beschleunigen [5, 13]. Auf diese Weise liegt bei höheren Temperaturen mehr Glucose vor, welche in Folgereaktionen gemäß dem allgemeinen Reaktionsmuster aus Abbildung 2.8 dehydratisieren kann und zu dem starken exothermen Peak im Temperaturfenster zwischen 240 und 270 °C führt.

Im Gegensatz zu dem verhältnismäßig temperaturstabilen Verhalten der Cellulose ist die niedrige Initialtemperatur des LPM überraschend. Anders als CEL und XYL ist bei dem Landschaftspflegematerial bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen (ca. 140 °C) der Beginn der exothermen Reaktion nachweisbar. Ursachen für diesen frühen Beginn sind bislang nicht bekannt und wurden in der Literatur auch nicht beschrieben. Eine mögliche Ursache kann eine autokatalytische Reaktion durch Produkte der Hydrolyse sein, welche u. a. von [85] diskutiert wurde.

Entgegen der Wärmeprofile von CEL und XYL bildet Lignin keinen definierten Peak aus, die Reaktion verläuft ab ca. 200 °C leicht exotherm.

Insgesamt unterscheiden sich die Wärmeprofile in der Lage der Peaks und der Signalintensität, sodass deutliche Unterschiede in der freigesetzten Reaktionswärme zu erwarten sind.

Die Reaktionswärme: Aus den erhaltenen Wärmeprofilen der Modellkomponenten wurden die Reaktionswärmen berechnet und in Abbildung 4.25 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass analog zu den erhaltenen Wärmestromprofilen das Lignin mit $-281,3 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ am wenigsten Reaktionswärme bildet. Dagegen wird während der HTC von Cellulose $-841,3 \text{ J g}_{\text{TS}}^{-1}$ und Xylose $-760 \text{ J g}_{\text{TS}}^{-1}$ mehr als doppelt soviel Wärme freigesetzt. Die Standardabweichungen σ der Doppelbestimmungen gemäß Gleichung 6.2 betragen für Cellulose $< 20 \text{ J g}_{\text{TS}}^{-1}$, für Xylose $< 14 \text{ J g}_{\text{TS}}^{-1}$ und Lignin weniger als $2 \text{ J g}_{\text{TS}}^{-1}$. Damit zeigen die Ergebnisse:

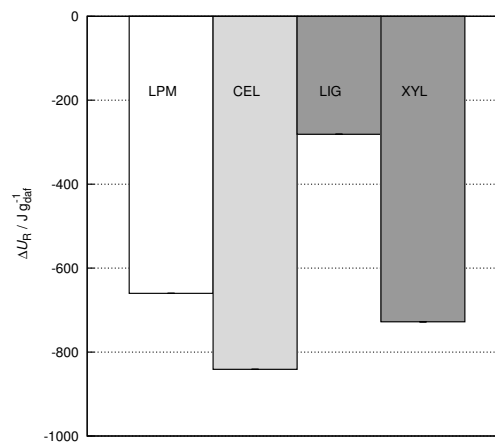


Abbildung 4.25: Reaktionswärmen der Biomasse-Modellkomponenten Cellulose (CEL), Lignin (LIG) und Xylose (XYL, als Ersatz für Hemicellulose) im Vergleich zu Landschaftspflegematerial (LPM).

1. Die Reaktionswärmen der Modellkomponenten liegen im gleichen Bereich wie die der realen Biomassen (LPM, EB, BL und RE) und gleichzeitig im Bereich der von Funke angegebenen Werte von ΔH_R von Cellulose (zwischen $-860 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ und $-1070 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$) [25].
2. Da die Aschegehalte der Modellkomponenten (mit Ausnahme von Lignin) vernachlässigbar sind, ergeben sich keine bedeutenden Unterschiede durch die Normierung, wie es bei den realen Biomassen der Fall ist.
3. Die Ergebnisse bekräftigen die Hypothese aus dem vorherigen Unterkapitel, dass Cellulose und Hemicellulose (in diesem Fall Xylose als Ersatzkomponente) während der HTC von LPM hauptsächlich für die gebildete Reaktionswärme ΔU_R von $-660 \text{ J g}_{\text{TS}}^{-1}$ verantwortlich sind. Gemäß des be-

schriebenen Reaktionsnetzwerkes während der HTC (s. Kapitel 2.2.5) und den Reaktionspfaden von Abbauprodukten des Lignins (phenolische Komponenten) wird bestätigt, dass bei der Reaktion von Lignin deutlich andere (z. T. endotherme) Reaktionstypen dominieren als bei der exothermen Umsetzung von Cellulose und Xylose.

Um diese unterschiedlichen Reaktionspfade der realen Biomassen und auch der Modellkomponenten zu verfolgen, sollen im Folgenden die durch die HTC hervorgerufenen Änderungen in der elementaren Zusammensetzung in einem Van Krevelen-Diagramm untersucht werden.

c) Änderungen der elementaren Zusammensetzung

Um die der HTC zugrundeliegenden Reaktionspfade zu visualisieren, wurden in einem Van Krevelen-Diagramm die H/C und O/C Verhältnisse sowohl der Ausgangsbiomassen als auch die der Produkte eingetragen. Während in Abbildung 4.26 die wenig gefüllten Symbole für Ausgangsbiomassen stehen, sind die kohleartigen Produkte der HTC ausgefüllte Symbole.

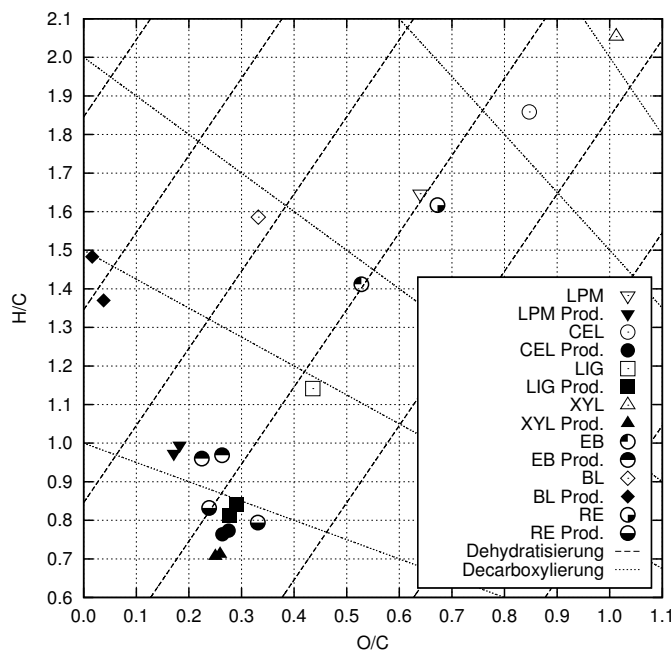


Abbildung 4.26: Van Krevelen-Diagramm für Edukte und Produkte realer Biomassen und Biomasse-Modellkomponenten. Ergebnisse der Versuche mit realen Biomassen (Landschaftspflegematerial LPM, Rotbuchenlaub EB, Rübenblatt BL und Schilf RE) und Biomasse-Modellkomponenten (Cellulose CEL, Lignin LIG und Xylose XYL) zur Darstellung der Änderung der elementaren Verhältnisse durch die HTC (Einzelmessungen).

Die HTC Ausgangsbiomassen: Zunächst soll ausschließlich die elementare Zusammensetzung der Ausgangsbiomassen betrachtet werden. Dabei fällt die Heterogenität der gewählten Biomassen auf, sodass H/C und O/C Verhältnisse innerhalb des Van Krevelen-Diagramms stark variieren (Δ H/C von ca. 1 und Δ O/C von ca. 0,7). Insbesondere Lignin und Rübenblatt weisen ein O/C Verhältnis $< 0,5$ auf, was gemäß der aufgezeigten Tendenz aus Abbildung 4.23 a) ein geringes Potential für Dehydratisierungsreaktionen (und somit exotherme Reaktionen) während der HTC bietet. Im Gegensatz dazu befinden sich Xylose und Cellulose am äußeren rechten Rand der O/C Verhältnisse und bieten ein deutlich höheres Potential für Sauerstoff eliminierende Reaktionen.

Ausgehend von den jeweiligen Verhältnissen der Biomasse verschieben sich durch das ablaufende Reaktionsnetzwerk die elementaren Verhältnisse des festen Produktes (vgl. Abbildung 4.19). Gemäß der Beschreibungen aus der Literatur kann diese Verschiebung auf sogenannten Dehydratisierungspfaden oder Decarboxylierungspfaden erfolgen [47]. Werden nun die elementaren Zusammensetzungen der Produkte betrachtet, so kann über die eingezeichneten Reaktionspfade auf die Reaktionstypen geschlossen werden.

Die Produkte der HTC: Im Gegensatz zu dem heterogenen H/C und O/C Spektrum der Ausgangsbiomassen, liegen die Verhältnisse der Produkte in einem engen Bereich von Δ H/C $< 0,3$ und Δ O/C $< 0,2$ beieinander. Als Hauptreaktionspfad kann für diese Produkte die Dehydratisierung angesehen werden. Eine Ausnahme bilden die Produkte des Rübenblattes. Die Zusammensetzung dieser Produkte grenzt sich durch ein sehr niedriges O/C Verhältnis ($< 0,05$) und ein verhältnismäßig hohes H/C Verhältnis von ca. 1,4 deutlich von den Verhältnissen der übrigen Produkte ab. Diese exponierte Lage im Van Krevelen-Diagramm bestätigt die bisherigen Beobachtungen, dass sich Rübenblatt während der HTC anders als die übrigen Referenzbiomassen verhält. Wie aus dem Van Krevelen-Diagramm ersichtlich wird, treten bei der HTC von Rübenblatt zwar Dehydratisierungsreaktionen auf, gleichzeitig ist jedoch eine verstärkte Decarboxylierung zu beobachten. Aufgrund des hohen Proteingehaltes (ca. 26 Gew.-%) ist darüber hinaus davon auszugehen, dass eine thermische Zersetzung stattfindet, welche einen geringen Einfluss auf die Exothermie besitzt. Um den Einfluss einer Zersetzung näher zu untersuchen, wurden in Abbildung 4.27 die jeweils ermittelten Reaktionswärmen ΔU_R gegenüber den Fest-

stoffausbeuten ω_{yield} aufgetragen. Während für die untersuchten Referenzbiomassen ein Trend zu erkennen ist, der zeigt, dass mit abnehmender Feststoffausbeute, die Menge der abgegebenen Reaktionswärme steigt, stellt auch in dieser Darstellung das Rübenblatt eine Ausnahme dar, da für die Höhe der gemessene Reaktionswärme die Feststoffausbeute sehr gering ist. Es ist also davon auszugehen, dass während der HTC von Rübenblatt gasförmige / volatile Komponenten gebildet werden, welche zu derart niedrigen Ausbeuten und Reaktionswärmen führen.

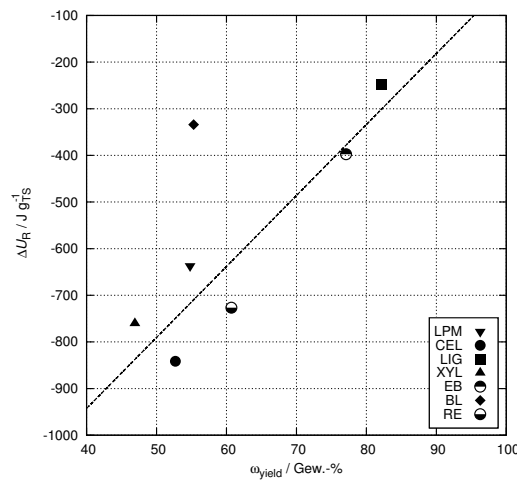


Abbildung 4.27: Ergebnisse der Versuche mit realen Biomassen (Landschaftspflegematerial (LPM), Rotbuchenlaub (EB), Rübenblatt (BL) und Schilf (RE)) sowie Biomasse-Modellkomponenten (Cellulose (CEL), Lignin (LIG) und Xylose (XYL)). Darstellung der Reaktionswärme in Abhängigkeit von der Feststoffausbeute ω_{yield} gemäß Gleichung 3.1 mit entsprechender Trendlinie. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

Zusammenfassung

Die Untersuchung von realen Referenzbiomassen und Modellkomponenten hat u. a. gezeigt, dass sich die Reaktionswärme unterschiedlicher Biomasse um bis zu 50 % (TS-Bezug) unterscheiden kann. Neben der abgegebenen Gesamtwärmemenge unterscheiden sich die Biomassen auch in den jeweiligen Initialtemperaturen und Temperaturen mit besonders starker Wärmeentwicklung (s. Tabelle 6.10). Unterschiede in den Wärmeprofilen und Reaktionswärmen sind vermutlich auf unterschiedliche Reaktionspfade zurückzuführen.

Darüber hinaus wird deutlich, dass sich das Wärmeprofil von reinen Stoffkom-

ponenten (z. B. Cellulose) sehr stark von realen, heterogen zusammengesetzten Biomassen unterscheidet. Über die Untersuchung der einzelnen Biomassebestandteile Cellulose, Xylose (als Ersatzstoff für Hemicellulose) und Lignin kann nicht eindeutig auf die Extrempunkte im Wärmeprofil von LPM geschlossen werden. Für eine mögliche Vorhersage der Reaktionswärme kann festgestellt werden, dass a) mit zunehmendem Sauerstoffgehalt des Ausgangsmaterials die Reaktionswärme zunimmt, b) ein erhöhter Anteil von Cellulose und Hemicellulose in der Ausgangsbiomasse die Reaktionswärme erhöht und c) mit abnehmender Feststoffausbeute der Carbonisierung die Reaktionswärme in der Regel zunimmt. Es stellt sich jedoch für eine Vorhersage und das grundlegende Verständnis der HTC die Frage, inwieweit das Wärmeprofil von LPM nachgestellt (modelliert) werden kann und inwieweit sich Einzelkomponenten gegenseitig im Reaktionsnetzwerk beeinflussen. Aus diesem Grund soll im folgenden Kapitel mit den bisherigen Ergebnissen das Wärmeprofil und die Reaktionswärme nachgebildet werden.

4.3.4 Nachstellen von LPM

Das Wärmeprofil des Landschaftspflegematerials soll mit Hilfe von ausgewählten Modellbiomassen (s. Kapitel 4.3.3) nachgestellt werden, um die Entwicklung der Reaktionswärme in Abhängigkeit von der Temperatur modellieren zu können und ein grundlegendes Verständnis der Wärmeentwicklung zu erhalten. Auf diese Weise soll die Möglichkeit geprüft werden, inwieweit eine Vorhersage des Wärmeprofiles durch ein Nachstellen der Biomasse möglich ist. Insbesondere für den Betrieb von HTC-Anlagen mit unterschiedlichen Ausgangsbiomassen ist eine solche Vorhersage von besonderem Interesse, um die Prozesssteuerung und das Wärmemanagement der Anlage optimal auf die entstehende Reaktionswärme anzupassen.

Vor diesem Hintergrund wurden zwei Ansätze verfolgt. **Ansatz I:** Es wurden Modellkomponenten in zwei ausgewählten Verhältnissen (vgl. Tabelle 4.5) miteinander gemischt und anschließend vermessen. **Ansatz II:** Es wurden Messsignale der Modellkomponenten aus Kapitel 4.3.3 in dem Verhältnis von Gemisch 1 (aus Ansatz I) addiert (s. Gleichung 3.13).

Tabelle 4.5: Übersicht verwendeter Mischungsverhältnisse der Biomasse-Modellkomponenten für das Nachstellen von LPM – unterteilt in Ansatz I und II. Als Ersatzstoff für Hemicellulose wurde für die Mischungen Xylose verwendet.

	LPM	Ansatz I		Ansatz II
		Gemisch 1	Gemisch 2	C _{calc}
Asche / Gew.-% _{TS}	3,5	3,2	3,2	-
Cellulose / Gew.-% _{TS}	29,3 - 32,5	31,1	34,4	31,1
Hemicellulose / Gew.-% _{TS}	17,1 - 20,7	21,1	31,2	21,1
Lignin / Gew.-% _{TS}	23,0 - 35,0	44,6	20,5	44,6
Proteine / Gew.-% _{TS}	11	0	10,4 ^a	-

^a Verwendete Einwaage, da TS-Gehalt der Proteine nicht bestimmt werden konnte.

Die Ergebnisse beider Ansätze sollen in diesem Kapitel sowohl im Bezug auf das Wärmeprofil als auch die resultierende Reaktionswärme ΔU_R hin untersucht und verglichen werden. In einem weiteren Unterkapitel sollen die Ergebnisse validiert und auf mögliche Ungenauigkeiten in der Methode des Nachstellens hin untersucht werden.

Wärmeprofile nachgestellter Biomasse

Sowohl durch Ansatz I als auch durch Ansatz II wurde ein Wärmestromsignal generiert. Während aus dem Ansatz I dem Wärmestromsignal jeweils eine eigene Messung zugrunde liegt, wurde das Signal aus Ansatz II (C_{calc}) durch Addition von Messsignalen aus Einzelmessungen der Modellkomponenten erzeugt. In Abbildung 4.28 sind die jeweiligen Signale aus Ansatz I (Gemisch 1 und 2) sowie Ansatz II (C_{calc}) zusammen mit dem nachzustellenden Signal von LPM dargestellt. Die Signale beider Ansätze können wie folgt charakterisiert werden:

Ansatz I: Die Signale auf Basis der Mischungen von Modellkomponenten (Gemisch 1 und 2) weisen jeweils ein ähnliches Signal wie das nachzustellende Signal des LPMs auf. Diese Ähnlichkeit besteht in erster Linie in den sogenannten Doppelpeaks. Die Lage dieser Peaks (T_{P1} und T_{P2}) ist für Gemisch 1 und auch Gemisch 2 mit 194,4 °C (bzw. 194,8 °C) und 272,2 (bzw. 272,8 °C) nahezu identisch. Im Vergleich zu den Peaks von LPM befindet sich damit T_{P1} der Gemische ca. 14 °C unterhalb der Peaktemperatur von LPM, T_{P2} dagegen weniger als 2 °C oberhalb der Peaktemperatur von LPM (vgl. Tabelle 6.10). Die Ergebnisse aus diesem ersten Ansatz zeigen, dass die Temperatur, bei welcher bevorzugt exotherme Reaktionen ablaufen, nicht wesentlich durch die

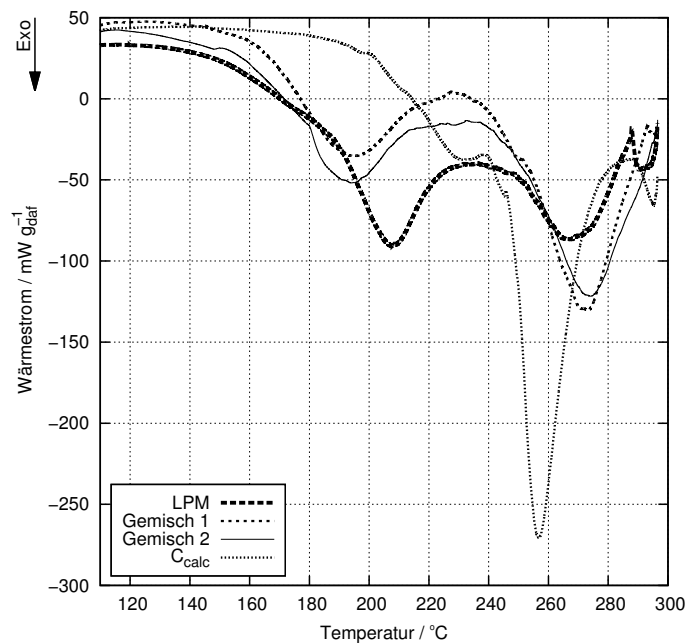


Abbildung 4.28: Ergebnisse nachgestellter Wärmestromsignale von LPM durch zwei unterschiedliche Ansätze mit Hilfe von Biomasse Modellsubstanzen (s. Tabelle 4.5).

Protein- und Ligninanteile beeinflusst wird. Dies steht im Einklang mit den bisher dargestellten Ergebnissen (s. Kapitel 4.3.3). Darüber hinaus wird sowohl durch Gemisch 1 als auch durch Gemisch 2 das Wärmeprofil von LPM in dem Verlauf durch Doppelpeaks nachgestellt, wobei die größten Abweichungen bei T_{P1} liegen. Die Initialtemperatur der exothermen Reaktion bei etwa 140 °C, und das Plateau zwischen den zwei erzeugten Peaks konnten gut nachgestellt werden.

Ansatz II: Das Wärmestromsignal von Gemisch 1 (aus dem Ansatz I) wurde in diesem zweiten Ansatz theoretisch berechnet, indem Signale von Einzelmessungen von Cellulose, Lignin und Xylose jeweils in den Verhältnissen von Gemisch 1 addiert wurden. Das Ergebnis ist ein Signal C_{calc} , welches – entgegen erster Erwartungen – keine Ähnlichkeit mit dem Zielsignal von LPM oder dem von Gemisch 1 aufweist. Diese Unterschiede sind dadurch gekennzeichnet, dass C_{calc} keine zwei Peaks aufweist. Stattdessen nimmt das Signal des Wärmestroms ab einer Initialtemperatur von etwa 180 °C bis zu dem Minimum bei 256,9 °C stetig ab. Unterbrochen ist diese stetige Abnahme des Signals lediglich durch ein kleines Plateau bei ca. 230 °C. Der eine Peak liegt im Vergleich zu T_{P2} von LPM und im Vergleich zu Gemisch 1 bei einer niedrigeren Tem-

peratur (12,5 °C bzw. 2,8 °C). Dagegen übertrifft die Intensität des Peaks von C_{calc} sowohl die Intensitäten von LPM als auch die der Gemische 1 und 2. Die Ergebnisse aus diesem zweiten Ansatz verdeutlichen zwei Punkte:

1. Durch die anteilige Addition von Einzelsignalen wurden sowohl Intensität als auch der Verlauf der Einzelsignale auf das neu generierte Signal C_{calc} übertragen. Betrachtet man daher die Verläufe und charakteristischen Temperaturen der Einzelsignale Cellulose, Xylose und Lignin (vgl. Abbildung 4.24) so ist der Einzelpeak im Signal von C_{calc} eindeutig der Cellulose zuzuordnen. Da weder das Signal von Lignin noch das Signal von Xylose einen definierten Peak um 200 °C aufweisen, konnte über den Ansatz II durch eine Addition der Einzelsignale kein Signal mit zwei Peaks generiert werden, welches dem von LPM ähnelt.
2. Obwohl Gemisch 1 aus dem Ansatz I und das Signal C_{calc} aus Ansatz II jeweils identische Anteile realer Modellkomponenten bzw. identische Anteile des Wärmestroms der jeweiligen Modellkomponenten enthalten, ist keine Ähnlichkeit beider Signale zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Erstellung von C_{calc} die Annahme zu Grunde liegt, dass sich die einzelnen Modellbiomassen (als reine Stoffgemische) genauso verhalten, wie eine Mischung aus eben diesen. Die gravierenden Unterschiede in den Signalen zeigen, dass diese Annahme nicht zulässig ist. So wird deutlich, dass in einem heterogenen Reaktionsgemisch das Reaktionsnetzwerk der HTC anders (intensiv) abläuft, als in einem homogenen Reaktionsgemisch. Da das aufgezeigte Wärmesignal des DSCs die Summe aller ablaufenden endothermen und exothermen Reaktionen darstellt, weisen Unterschiede im Wärmestrom demnach auf Unterschiede im Verhältnis der jeweils ablaufenden Reaktionen hin. Eine einfache Übertragbarkeit von Modellkomponenten auf heterogene Biomassen ist daher im Bezug auf die Wärmeprofile nicht gegeben.

Inwieweit Wechselwirkungen von weiter reagierenden Neben- oder Zwischenprodukten untereinander das Reaktionsnetzwerk und damit das erhaltene Signal beeinflussen, kann aus den erhaltenen Ergebnissen nicht geschlossen werden.

Es sind jedoch entsprechende Effekte zu erwarten – insbesondere vor dem Hintergrund, dass in der Literatur u. a. autokatalytische Effekte durch im Prozess gebildete organische Säuren diskutiert werden [85].

Insgesamt wurden durch Ansatz I und Ansatz II sehr unterschiedliche Wärmeprofile erzeugt, welche zum Teil nicht oder nur begrenzt mit dem Wärmeprofil von LPM übereinstimmen. Da bislang noch keine vergleichbaren Ansätze aus der Literatur bekannt sind, ist es nicht möglich, entsprechende Vergleiche zu ziehen. Aufgrund der genannten Unterschiede in den Wärmeprofilen ist davon auszugehen, dass sich die aus den Wärmeprofilen berechneten Reaktionswärmen ebenso deutlich unterscheiden.

Reaktionswärme nachgestellter Biomasse

Die aus den zwei unterschiedlichen Ansätzen erhaltenen Wärmeprofile wurden gemäß der Beschreibungen aus Kapitel 3.4.3 ausgewertet. Die Ergebnisse sind

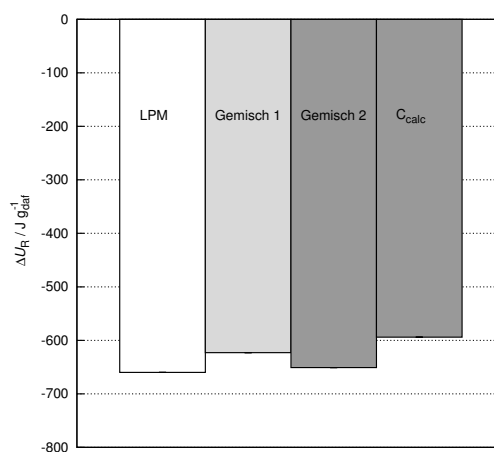


Abbildung 4.29: Vergleich von Reaktionswärmen, die aus nachgestellten LPM-Wärmeprofilen (s. Abbildung 4.28) bestimmt wurden.

in Abbildung 4.29 dargestellt. Entgegen erster Vermutungen, dass sich die Werte für ΔU_R stark unterscheiden, liegen die Werte der zwei unterschiedlichen Ansätze im Messbereich des gemessenen Wertes von LPM. Während ΔU_R für LPM $-660 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ beträgt, liegen die Werte für Gemisch 1 und 2, sowie C_{calc} bei $-623 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$, $-651 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ und $-594 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$. Die Differenz zwischen nachgestelltem Wert und Messwert liegt im Bezug auf den Messwert von LPM für alle drei Werte jeweils unter 10 %. Die größte Abweichung zu dem Messwert ist bei

dem berechneten Signal C_{calc} . Die Qualität der erhaltenen Ergebnisse soll in der folgenden Diskussion anhand von drei Aspekten betrachtet werden:

1. Es fällt auf, dass sich bei einem anteiligen Summieren der aus Kapitel 4.3.3 bestimmten Reaktionswärmen von Cellulose, Lignin und Xylose (vergleichbar zu Gleichung 3.13 zur Erstellung des Wärmestromsignals) ein Wert von ΔU_{R} von $-548 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ ergibt. Dieser Wert weicht um $46 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ von der durch direkte Integration des Signals C_{calc} erhaltenen Reaktionswärme ab. Die Abweichung ist auf unterschiedliche Integrationsgrenzen der Signale von Cellulose, Xylose, Lignin und C_{calc} zurückzuführen (s. Tabelle 6.10). Gemäß der Beschreibungen aus Kapitel 3.4.3 mussten diese manuell angepasst werden. Eine Überprüfung hat gezeigt, dass bei einer Verwendung identischer Integrationsgrenzen der Wert für ΔU_{R} beider Berechnungen übereinstimmt.

Die Abweichung von 10 % von ΔU_{R} aus dem Versuch C_{calc} zu LPM ist demnach nicht auf die Integrationsgrenzen zurückzuführen. Einen größeren Einfluss hat an dieser Stelle der stark abweichende Signalverlauf, welcher bereits zuvor diskutiert wurde.

2. Die Betrachtung der Wärmeströme von Gemisch 1 und 2 (Ansatz I) hat gezeigt, dass Lignin und Proteine nur einen geringen Einfluss auf das Wärmeprofil haben. Diese Unterschiede sind auch in der Betrachtung der Reaktionswärmen ΔU_{R} mit ca. $28 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ sehr gering. Es ist jedoch eine Tendenz zu erkennen, dass die Anwesenheit von Proteinen und die leicht erhöhten Anteile an Xylose dazu führen, dass mehr Wärme gebildet wird.
3. Für die Produkte aus Ansatz I (carbonisierte Gemische) und das Produkt aus LPM wurden jeweils die elementaren Anteile von C, H und N bestimmt und in Tabelle 4.6 zusammengetragen. Die elementare Zusammensetzung der Produkte bestätigt die bislang dargestellten Ergebnisse, dass zwar eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den erhaltenen Wärmeprofilen und Reaktionswärmen der nachgestellten Biomassen und LPM besteht, die Gemische jedoch keine genauen Imitate des LPM sind.

So liegen die Anteile an Kohlenstoff und Wasserstoff im Bereich des carbonisierten Landschaftspflegematerials, doch insbesondere durch die Einbringung von Proteinen unterscheiden sich die erzeugten Kohlen der Gemische aus Ansatz I deutlich in den Stickstoffgehalten.

Tabelle 4.6: Die elementare Zusammensetzung der Kohlen des nachgestellten Landschaftspflegematerials aus DSC-Messungen.

	LPM-Kohle	Kohle-Gemisch 1	Kohle-Gemisch 2
C / Gew.-% _{TS}	68,9	61,0	64,1
H / Gew.-% _{TS}	5,6	4,6	5,0
N / Gew.-% _{TS}	3,2	0,1	2,4

Insgesamt repräsentieren die durch das Nachstellen von LPM erhaltenen Reaktionswärmen von Ansatz I und II die gemessenen Werte von ΔU_R sehr gut. Diese Einschätzung kann vor dem Hintergrund getroffen werden, dass alternative Abschätzungen der Reaktionswärme über Massen- und Energiebilanzen aus Kapitel 4.3.2 zu deutlich größeren Abweichungen führen. Darüber hinaus sind aus der Literatur bislang noch keine alternativen Methoden zur Vorhersage oder theoretischen Beschreibung von ΔU_R während der HTC bekannt. Um diese guten Ergebnisse zu validieren, sollen im folgenden Unterkapitel mögliche Einflüsse auf das Nachstellen der Biomasse betrachtet werden.

Validierung von Ansatz I und II

Die durch Ansatz I und II ermittelten Reaktionswärmen liegen im Bereich der experimentell ermittelten Reaktionswärme, doch sie unterscheiden sich deutlich von den originalen Wärmeverläufen. Diese Unterschiede bedeuten, dass die Temperaturabhängigkeit der gebildeten Reaktionswärme nicht mit der von LPM übereinstimmt. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass sich das Reaktionsnetzwerk der nachgestellten Biomasse von LPM unterscheidet und daher bei vergleichbaren Temperaturen unterschiedliche Reaktionstypen dominieren. Offensichtliche Einflussfaktoren auf das Reaktionsnetzwerk sind in erster Linie die verwendeten Modellbiomassen.

Grundsätzlich wird bei der Verwendung von Modellkomponenten die Vielfalt der in der Biomasse vorhandenen Komponenten auf wenige, charakteristische Komponenten reduziert. Dies ist in den vorliegenden Ansätzen durch die Verwendung von Cellulose, Lignin, Proteinen (Ei Albumin) und Xylose (als Ersatz für Hemicellulose) erfolgt. In den Kapiteln 2.2.2 und folgenden sind die je-

weiligen Eigenschaften und Zusammensetzungen der wichtigsten Bestandteile pflanzlicher Biomasse zusammengefasst. Vor dem Hintergrund der erhaltenen Ergebnisse und den Unterschieden zwischen der nachgestellten Biomassen und LPM sollen im Folgenden im Bezug auf die Auswahl der verwendeten Modellkomponenten a) der Einfluss der Kristallinität von Cellulose, b) der Einfluss einer Verwendung von Xylose als Monosaccharid und c) die Übertragbarkeit von Ansatz II auf die übrigen Referenzbiomassen dargestellt und diskutiert werden.

a) Einfluss durch amorphe / kristalline Cellulose: In dem Kapitel 2.2.2 wurde beschrieben, dass in pflanzlicher Biomasse die Cellulose sowohl in kristalliner als auch amorpher Form vorliegt. Die durchgeführten Analysen zur Bestimmung der Anteile der Biopolymere konnte jedoch nicht zwischen den beiden Formen unterscheiden (vgl. Anhang 6.1.4). Aus diesem Grund wurde in einem ergänzenden Versuch exemplarisch geprüft, inwieweit amorphe Strukturen der Cellulose einen Einfluss auf das Wärmestromsignal von LPM besitzen und ob bei einem Nachstellen von LPM zwischen amorpher und kristalliner Cellulose differenziert werden muss. Gemäß der Beschreibungen von

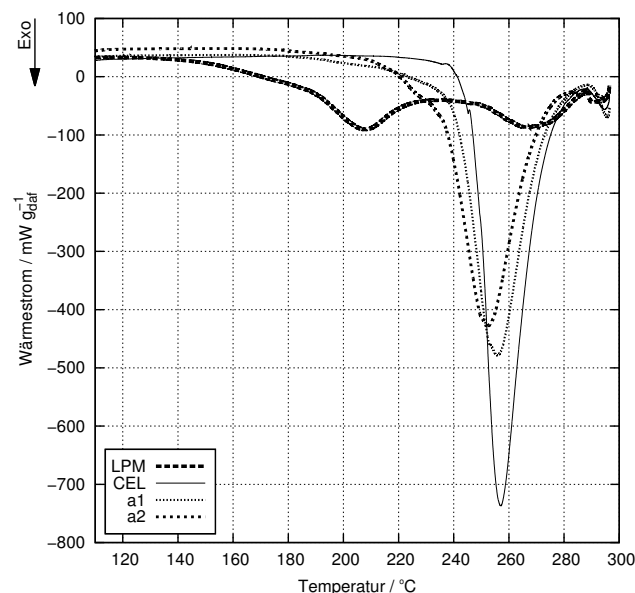


Abbildung 4.30: Einfluss der Kristallinität von Cellulose auf das Wärmestromprofil. Dargestellt sind jeweils das Wärmestromprofil von Landschaftspflegematerial (LPM), unbehandelter Cellulose (CEL) und Cellulose, welche für 2 h (a1) bzw. 6 h (a2) in einer Fliehkraft-Kugelmühle (Retsch S1, Leistung: 45 %) gemahlen wurde.

[59] ist bekannt, dass die Kristallinität von Cellulose durch mechanische Einwirkung reduziert wird. Aus diesem Grund wurde Cellulose für 2 h (Probe a1) und 6 h (Probe a2) in einer Fliehkraft-Kugelmühle (Retsch S1, Leistung: 45 %) in trockener Form gemahlen und anschließend unter standardisierten Bedingungen in dem DSC umgesetzt. Die erhaltenen Wärmestromprofile sind in Abbildung 4.30 zusammen mit dem Profil von LPM und unbehandelter Cellulose dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender mechanischer Belastung der Cellulose sowohl die Peakhöhe als auch die Temperatur des Peaks abnehmen. Gleichzeitig sinken die Initialtemperaturen der exothermen Reaktion von ca. 240 °C auf ca. 200 °C. Unterschiede in den Reaktionswärmen liegen in einem für Einzelmessungen üblichen Bereich; die Abweichungen zu unbehandelter Cellulose betragen unter 6 % (vgl. Tabelle 4.7). Damit bestätigen die Ergebnisse die Beschreibungen aus der Literatur (vgl. Kapitel 2.2.2), dass eine mechanische Vorbehandlung zu einem verbesserten Quell- und Lösungsverhalten [58, 59] führt und somit die Reaktivität der Cellulose erhöht [13]. Im Bezug auf das Nachstellen des Signals von LPM kann kein bedeutender Einfluss durch amorphe Cellulose Strukturen festgestellt werden. Eine Verwendung von amorpher Cellulose würde tendenziell dazu führen, dass sich der Peak zu niedrigeren Temperaturen (250 bis 255 °C) verschiebt.

Tabelle 4.7: Der Einfluss der Kristallinität von Cellulose auf die Ausbildung der Reaktionswärme und die minimalen Peaktemperaturen im Wärmestrom. Dabei stellen a1 und a2 jeweils Ergebnisse aus Einfachmessungen dar, bei denen die Cellulose (CEL) unterschiedlich lange in einer Kugelmühle gemahlen wurde.

	CEL	a1	a2
Behandlungsdauer / h	-	2	6
$T_{P1} / ^\circ\text{C}$	256,5	255,9	252,3
$\Delta U_R / \text{J g}_{\text{daf}}^{-1}$	-841,3	-794,4	-836,6

b) Einfluss der Verwendung von Xylose (Monosaccharid): Aus den Untersuchungen von [128] ist die Verwendung von Xylose als Ersatzstoff für Hemicellulose bekannt. Gemäß der Beschreibungen in Kapitel 2.2.3 sind Grundbausteine der Hemicellulose unterschiedliche Pentosen (Xylose und Arabinose) und Hexosen (Glucose, Mannose, Galactose), welche untereinander zu polymeren Ketten verknüpft sind [56]. Demnach ist Xylose nur der Hauptbestandteil von Hemicellulosen. Gemäß des Reaktionsnetzwerkes der HTC (vgl. Kapitel 2.2.5) stellt das Aufschließen der Polymere, insbesondere der Cellulose

und Hemicellulose, durch die Hydrolyse den Ausgangspunkt für die folgenden Reaktionen der Decarboxylierung und Dehydratisierung dar. Vor diesem Hintergrund stellt sich die allgemeine Frage, welchen Einfluss die Verwendung von Monosacchariden zum Nachstellen von realen Biomassen auf das Wärmestromsignal hat, da der Schritt der Hydrolyse für diese Komponenten entfällt. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde exemplarisch der Unterschied zwischen dem Polymer Cellulose und dem Monomer Glucose in einem zusätzlichen Versuch untersucht, indem wasserfreie D-(+)-Glucose unter standardisierten Bedingungen in dem DSC umgesetzt wurde. Der erhaltene Wärmestrom ist zusammen mit den Wärmeströmen von Cellulose (CEL), Xylose (XYL) und Landschaftspflegematerial (LPM) in Abbildung 4.31 dargestellt und die Lage der entsprechenden Peaks ist in Abbildung 4.32 zu sehen.

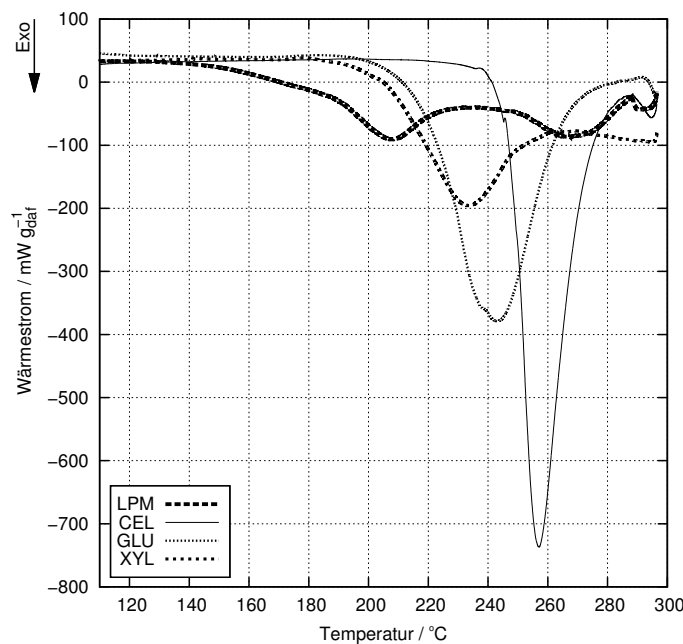


Abbildung 4.31: Vergleich von Polysacchariden (Cellulose, CEL) und Monosacchariden (D-(+)-Glucose, GLU und D-(+)-Xylose (XYL)) im DSC. Dargestellt sind zusätzlich die Daten von Landschaftspflegematerial (LPM).

Die folgende Betrachtung und Diskussion erfolgt 1. anhand des Vergleichs der Wärmeströme von Cellulose, Glucose und Xylose, 2. an einer Übertragung der Ergebnisse auf das Signal von LPM und 3. im Bezug auf die resultierenden Werte von ΔU_R .

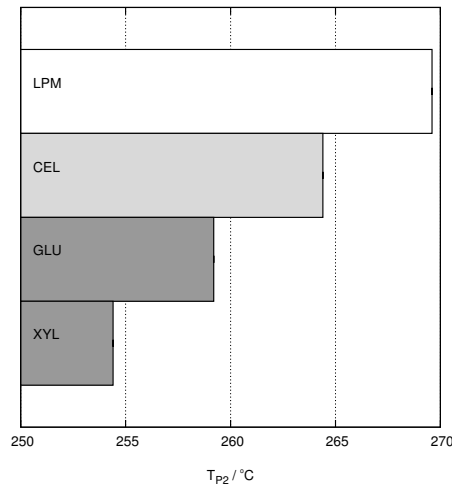


Abbildung 4.32: Vergleich der Peak-Temperatur von Cellulose und Glucose aus den Wärmestromsignalen. Neben dem Polysaccharid Cellulose (CEL) und dem Monosacchariden D-(+)-Glucose (GLU) sind zusätzlich die Daten von Landschaftspflegematerial (LPM) und Xylose (XYL) der Peak-Temperaturen T_{P2} dargestellt.

1. Die Ergebnisse zeigen am Beispiel von Cellulose und Glucose, dass das Monosaccharid eine niedrigere Initialtemperatur besitzt (ΔT ca. 40 °C), der Extrempunkt bei niedrigeren Temperaturen liegt (ΔT ca. 13 °C) und dass das Verhältnis von Peakbreite zu Peakhöhe größer ist (Glucose Peakhöhe / Peakbreite ca. 0,2; Cellulose Peakhöhe / Peakbreite ca. 0,05).

Diese Unterschiede zwischen Cellulose und Glucose bestätigen das Verständnis des Reaktionsnetzwerkes der HTC (s. Kapitel 2.2.5), da davon ausgegangen wird, dass für die Hydrolyse von (kristalliner) Cellulose Temperaturen um 220 °C erforderlich sind und erst nach einem entsprechenden Aufschluss die Folgereaktionen der Dehydratisierung bzw. Decarboxylierung stattfinden können, welche dann im Wärmestrom als exotherme Reaktionen ersichtlich werden.

Da der Aufschluss für Glucose entfällt, können die genannten Reaktionen bei Glucose bereits bei niedrigeren Temperaturen auftreten.

Es könnte nun vermutet werden, dass das Verhalten von Monomer und Polymer, welches für Cellulose aufgezeigt wurde, auch für Hemicellulo-

sen gilt. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein. Erste hydrolytische Reaktionen der Hemicellulose werden in der Literatur bereits ab ca. 140 °C beschrieben und es wird davon ausgegangen, dass bei Temperaturen über 180 °C der Aufschluss bereits vollständig abgeschlossen ist [13, 66]. Dieses reaktive Verhalten der Hemicellulosen bedeutet für die Temperaturprofile aus Abbildung 4.32, dass der exotherme Peak von Xylose bei Temperaturen oberhalb der vollständigen Hydrolyse der Polymere auftritt (welche jedoch durch die Verwendung des Monosaccharids entfällt). Aus diesem Verhalten kann also geschlussfolgert werden, dass die Verwendung von Xylose keinen starken Einfluss auf das Wärmeprofil besitzt – wobei Hemicellulose nicht nur aus Xylose-Monomeren besteht. Bei welchen Temperaturen die exothermen Folgereaktionen der übrigen Monomere (Arabinose, Mannose oder Galactose) liegen, wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Da sich die Hexose Glucose bereits von der Pentose Xylose im Wärmeprofil unterscheidet, sind weitere Unterschiede denkbar.

2. Wird nun das Signal von LPM mit den Signalen von Glucose und Xylose verglichen, so können folgende Effekte im Signal von Landschaftspflegematerial – insbesondere vor dem Hintergrund des unter Punkt 1 diskutierten Effektes der Hydrolyse – zugeordnet werden:
 - i Der Bereich des Wärmestroms ab ca. 180 °C ist vermutlich auf hydrolysierte Bestandteile der Hemicellulose zurückzuführen. Am Beispiel der untersuchten Glucose und Xylose wird deutlich, dass beide Komponenten bereits ab ca. 180 °C zu dem exothermen Verlauf des Signals beitragen. Es ist dagegen nicht eindeutig, wodurch der Wärmestrom im Bereich zwischen 140 °C und 180 °C geprägt wird.
 - ii Das sich um 240 °C ausgebildete Plateau im Wärmestrom von LPM ist scheinbar auf die Monosaccharide Glucose und Xylose zurückzuführen. Da die Intensität der Wärmeentwicklung durch die Monomere niedriger ist und über einen weiteren Temperaturbereich abgegeben wird, erscheint der Peak im LPM als Plateau.
3. Die resultierenden Reaktionswärmen von Cellulose und Glucose unterscheiden sich dahingehend, dass Cellulose als Polymer der Form $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$ eine Reaktionswärme von ca. $-841 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ besitzt, Glucose der Form $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

dagegen eine Reaktionswärme von ca. $-922 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$. Die Differenz von $81 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ könnte auf das in Glucose zusätzlich enthaltene Wassermolekül zurückzuführen sein und entspricht damit auch dem allgemeinen Trend aus Abbildung 4.23, nach welchem ein erhöhter Sauerstoffgehalt zu einer höheren Reaktionswärme führt.

Inwieweit es einen Unterschied in ΔU_{R} zwischen Hemicellulosen und den Monomeren gibt, kann an dieser Stelle nur vermutet werden. Da der Unterschied in der gesamten Reaktionswärme zwischen Cellulose und Glucose jedoch unter 10 % liegt, sollte davon auszugehen sein, dass die Verwendung von Xylose als Ersatzstoff für Hemicellulose legitim ist und den Wert für ΔU_{R} nicht wesentlich verfälscht.

Insgesamt ist durch die Untersuchung des Wärmestromprofils von Glucose und Cellulose der Unterschied zwischen Monomer und Polymer exemplarisch dargestellt worden. Unter Hinzunahme von Informationen aus der Literatur kann davon ausgegangen werden, dass die Verwendung von Xylose als Ersatzstoff für Hemicellulose a) vertretbare Auswirkungen auf das Wärmeprofil des Gemisches aus Modellkomponenten besitzt und b) die gesamte Reaktionswärme um weniger als 10 % beeinflusst.

c) Übertragung von Ansatz II auf die Referenzbiomassen: Während in den Betrachtungen a) und b) auf die Erstellung von synthetischen Biomassemischungen eingegangen wurde, soll in diesem letzten Abschnitt überprüft werden, inwieweit der Ansatz II auf die Referenzbiomassen Schilf (RE), Rotbuchenlaub (EB) und Rübenblatt (BL) übertragen werden kann. Dazu sind in Abbildung 4.33 für die vier realen Biomassen jeweils die gemessenen und die berechneten Signale C_{calc} auf Basis der jeweiligen Anteile der Biomakromoleküle gemäß Tabelle 3.2 zusammengestellt. Die jeweils zu 100 % fehlenden Anteile durch Proteine oder Asche wurden vernachlässigt.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Ausnahme des Signals von Schilf (RE) jeweils nur wenig Ähnlichkeit zwischen dem berechneten und dem gemessenen Wärmesignal besteht. Teilweise konnten die realen Verläufe der Wärmeströme im Ansatz angedeutet werden, insgesamt dominiert aber bei den berechneten Signalen jeweils der Peak des Cellulose-Signals, sodass nur wenig Ähnlichkeit zu dem nachzubildenden Signal besteht. Ein Vergleich der Peaktemperaturen ist für diese Signale hinfällig. Trotz dieser starken Unterschiede zwischen berech-

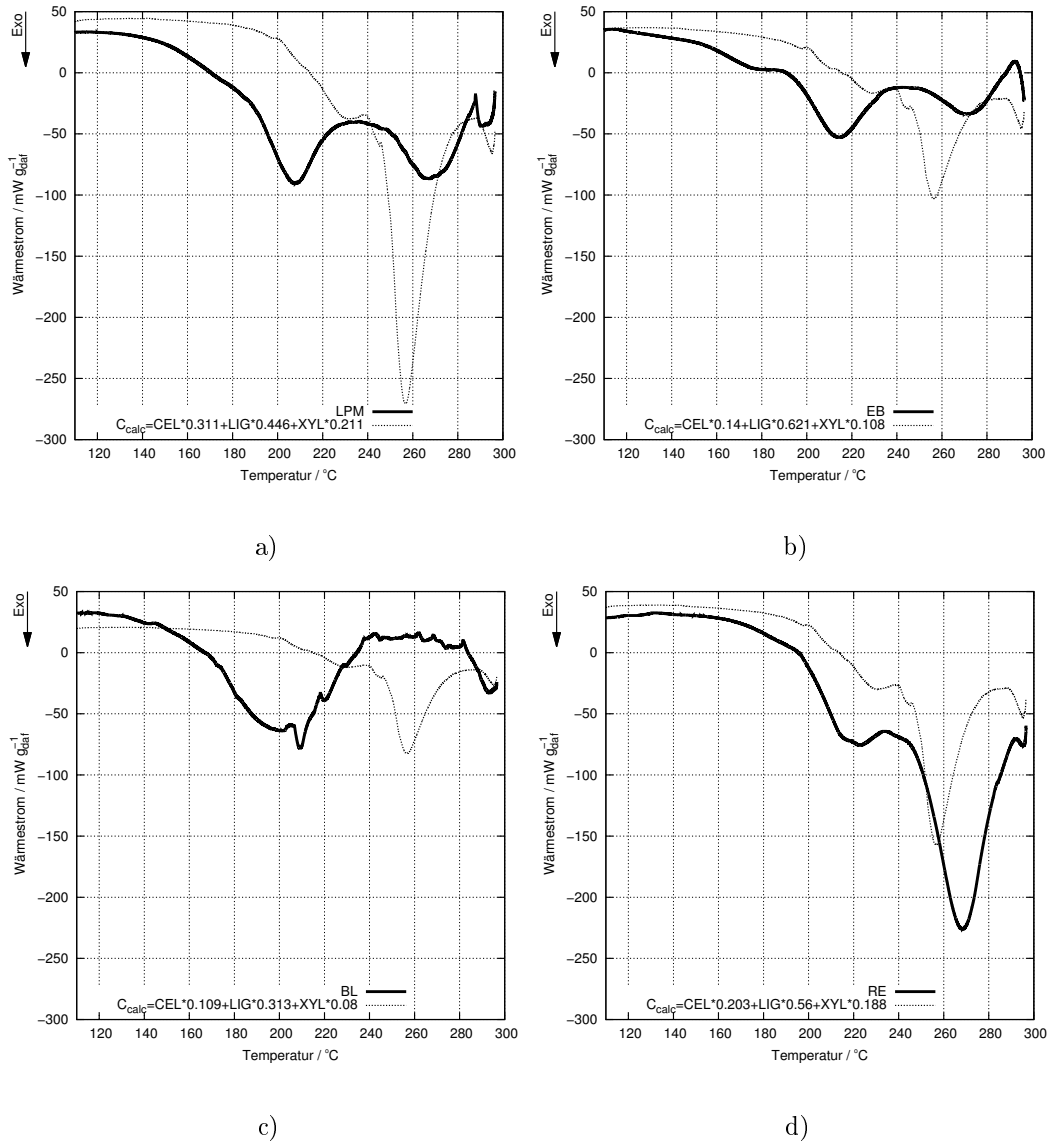


Abbildung 4.33: Zusammenstellung der gemessenen und gemäß Ansatz II berechneten Wärmestromprofile der Referenzbiomassen. Neben den jeweils gemessenen Signalen sind die berechneten Signale als C_{calc} gekennzeichnet. Neben dem Landschaftspflegematerial (LPM) a) sind als Referenzbiomassen b) Rotbuchenlaub (EB), c) Rübenblatt (BL) und d) Schilf (RE) dargestellt. Darüber hinaus sind für das berechnete Signal die für die Bildung verwendeten Anteile des Signals von Cellulose (CEL), Lignin (LIG) und Xylose (XYL) angegeben.

neten und gemessenen Signalen im Wärmestrom wurden jeweils die Reaktionswärmen ΔU_R der berechneten Signale bestimmt. Vor dem Hintergrund, dass die Unterschiede in den Signalverläufen sehr groß sind, liegen die Werte für die Reaktionswärmen der C_{calc} Signale in einer vergleichbaren Größenordnung. In Abbildung 4.34 sind die gemessenen Reaktionswärmen der Referenzbiomassen und die aus den berechneten Signalen C_{calc} erhaltenen Werte nebeneinander dargestellt. Es wird deutlich, dass die aus C_{calc} erhaltenen Reaktionswärmen geringer als die gemessenen Reaktionswärmen sind.

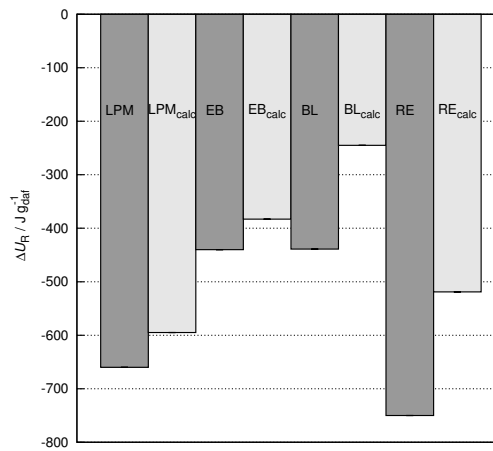


Abbildung 4.34: Zusammenfassung gemessener und über Ansatz II berechneter Reaktionswärmen von Referenzbiomassen (Landschaftspflegematerial (LPM), Rotbuchenlaub (EB), Rübenblatt (BL) und Schilf (RE)). Über Ansatz II wurden zunächst Signale für die Wärmeströme berechnet (s. Abbildung 4.33) und anschließend gemäß der standardisierten Auswertungsmethode ausgewertet.

Die Unterschiede zwischen gemessener Reaktionswärme und berechneter Reaktionswärme liegen absolut zwischen $65 J g_{\text{daf}}^{-1}$ und $231 J g_{\text{daf}}^{-1}$. Damit wird die Reaktionswärme aus dem Signal C_{calc} zwischen 10 und 44 % unterschätzt. Ursachen für dieses Unterschätzen liegen darin begründet, dass die Signale nicht zu 100 % aufsummiert wurden, sondern Asche und Proteingehalte vernachlässigt wurden. Insbesondere bei der Referenzbiomasse Rübenblatt (BL) führt die Vernachlässigung von Proteinen und Asche dazu, dass die Summe C_{calc} nur 50,2 % der Bestandteile abdeckt. Neben den genannten Einflüssen durch das methodische Vorgehen zur Erzeugung von dem Signal C_{calc} fehlen in C_{calc} jeweils die Wärmeentwicklungen bei Temperaturen unter 180 °C. Wie zuvor

bereits diskutiert wurde, konnte dieser frühe Beginn der exothermen Reaktion durch das Summieren der Einzelsignale nicht erzeugt werden, da mögliche Wechselwirkungen von Zwischenprodukten der HTC und autokatalytische Effekte durch die Bildung von organischen Säuren bei einer Berechnung von C_{calc} nicht berücksichtigt werden können. Insbesondere vor dem Hintergrund der Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1 ist dieser frühzeitige Beginn der exothermen Reaktion vermutlich auf Wechselwirkungen des heterogenen Reaktionsgemisches zurückzuführen.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass Signale und Reaktionswärmen zum Teil nachgestellt werden können. Im Unterschied zu einer reinen Berechnung (Ansatz II) können durch eine Mischung von Biomassemodellkomponenten (Ansatz I) Wechselwirkungen von Zwischenprodukten und mögliche autokatalytische Effekte erfasst werden, sodass die Wärmeprofile auch unter 180 °C vergleichbar zu den real gemessenen Wärmeströmen von Biomassen sind. Darüber hinaus konnten durch Ansatz I charakteristische Doppelpeaks in den Wärmeprofilen generiert werden. Im Bezug auf die Reaktionswärme ΔU_{R} konnte gezeigt werden, dass sowohl über Ansatz I als auch Ansatz II die Werte für ΔU_{R} deutlich besser mit Messwerten übereinstimmen als eine theoretische Abschätzung über Massen- und Energiebilanzen. Diese guten Ergebnisse sind u. a. darauf zurückzuführen, dass amorphe Cellulose und die Verwendung von Xylose als Monosaccharid jeweils nur einen geringen Einfluss auf die gemessenen Reaktionswärmen besitzen.

4.4 Kombination der Ergebnisse

Auf der einen Seite konnte im Rahmen dieser Arbeit die HTC von LPM charakterisiert und ein entsprechendes Reifungsmodell entwickelt werden. Auf dieser Grundlage war eine stöchiometrische Bilanzierung sowie eine kinetische Beschreibung der Dehydratisierung als Schlüsselreaktion der HTC möglich. Auf der anderen Seite konnte eine Methode entwickelt werden, um die Reaktionswärme der HTC zu messen, die Produkte zu analysieren und auf Grundlage der elementaren Zusammensetzung theoretische Abschätzungen für ΔU_{R} vor-

zunehmen. Auch konnten Ansätze für die Vorhersage von ΔU_R getestet werden. Diese breite Datenbasis bietet erstmals die Möglichkeit, die unterschiedlichen Ergebnisse aus der Modellentwicklung und den thermodynamischen Untersuchungen direkt miteinander zu kombinieren. So wurde das in Abbildung 4.12 dargestellte Reifungsmodell um das Wärmestromprofil der Reproduzierbarkeitsversuche (s. Abbildung 3.9) erweitert und in Abbildung 4.35 dargestellt. Durch das Reifungsmodell wird beschrieben, wie die eingesetzte Biomasse

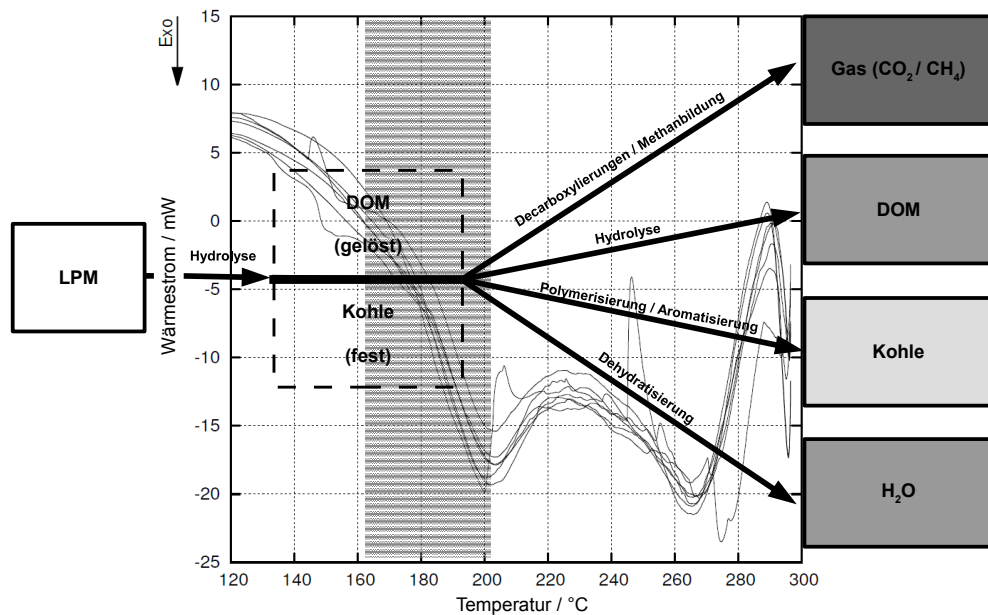


Abbildung 4.35: Das entwickelte Reifungsmodell (s. Abbildung 4.12), welches um die Messsignale aus den thermodynamischen Untersuchungen (s. Abbildung 3.9) erweitert wurde.

(LPM) während der Aufheizphase zunächst durch die Hydrolyse aufgeschlossen wird, sodass ein Feststoff (Kohle) und gelöstes organisches Material (DOM) vorliegen. Bei Erreichen von Temperaturen $> 160^\circ\text{C}$ beginnt die Reifung der aufgeschlossenen Biomasse, sodass als weitere Produkte neben DOM und Kohle auch Gas und Wasser gebildet werden. Beginn dieser Reifung ist in einem Übergangsbereich zwischen 160 und 200°C . Abhängig von der jeweiligen Endtemperatur und der Haltezeit reift das Reaktionsgemisch unterschiedlich stark weiter.

Die Kombination der beiden Darstellungen verdeutlicht, dass die Übergangsphase des Modells zwischen 160 und 200°C (Schraffur) sehr gut mit dem Be-

ginn und dem rapiden Abfall des gemessenen Wärmestromsignals übereinstimmt. Dies weist darauf hin, dass a) mit zunehmenden Temperaturen in der Übergangsphase exotherme Reaktionen dominieren und b) die Beobachtungen aus der Charakterisierung der HTC von LPM mit den Ergebnissen der thermodynamischen Untersuchungen übereinstimmen. Letzteres bestätigt, dass in der Aufheizphase ab ca. 160 °C (vor Erreichen der Haltetemperatur) bereits Reifungsreaktionen stattfinden und u. a. Wasser gebildet wird.

Da insbesondere die Dehydratisierung gemäß [25] zu den exothermen Reaktionen zählt, wurde Abbildung 4.35 auf die Wärmeströme der DSC-Messungen reduziert und durch Messdaten mit der Haltezeit $t = 0$ für die Temperaturen 180; 200; 220 und 240 °C aus der stöchiometrischen Bilanzierung (s. Kapitel 4.1.2) ergänzt.²⁵ Die Daten sind in Abbildung 4.36 dargestellt und zeigen, dass bei einer Temperatur von 180 °C eine negative Wasserkonzentration in dem Reaktionsgemisch vorliegt. Dies entspricht einem Reaktionszustand, in welchem die Hydrolyse (unter Verbrauch von Wasser) dominiert. Dieser Verbrauch von Wasser konnte auch von [130] gezeigt werden. Mit zunehmender Temperatur (oder Haltezeit) nimmt der Verbrauch ab, da gleichzeitig durch die Dehydratisierungsreaktionen Wasser gebildet wird. So wurde von [130] angenommen, dass durch die Hydrolyse von Hemicellulose bzw. Cellulose jeweils 1 mol Wasser verbraucht wird, wobei 1 mol gelöster Monomere erzeugt wird. Diese Monomere können weiterhin unterschiedliche Reaktionen eingehen: a) 2 mol der Monomere können zu Dimeren kondensieren (z. B. Saccharose) und dabei 1 mol Wasser bilden oder b) die Monomere degradieren zu niedrigeren Kohlenstoffverbindungen (z. B. HMF) und bilden ebenfalls Wasser. Insgesamt finden in dem Reaktionsgemisch also unterschiedliche Reaktionen statt, die Wasser verbrauchen oder erzeugen. Ergebnisse der stöchiometrischen Bilanzen aus dieser Arbeit zeigen, dass bereits bei einem Erreichen von 200 °C eine positive Wasserkonzentration in dem Reaktionsgemisch vorliegt, welches eine Dominanz der H₂O-bildenden Reaktionen widerspiegelt. Gleichzeitig zeigt das Wärmestromprofil deutlich einen exothermen Peak bei 200 °C an. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen wird in der Arbeit von [130] während der HTC von Weihrauchkiefer davon berichtet, dass bei 200 °C noch keine neutrale Wasserbi-

²⁵Es wurde davon ausgegangen, dass die Reaktion in dem DSC und dem 1l-Laborreaktor vergleichbar sind (s. Kapitel 4.3.1).

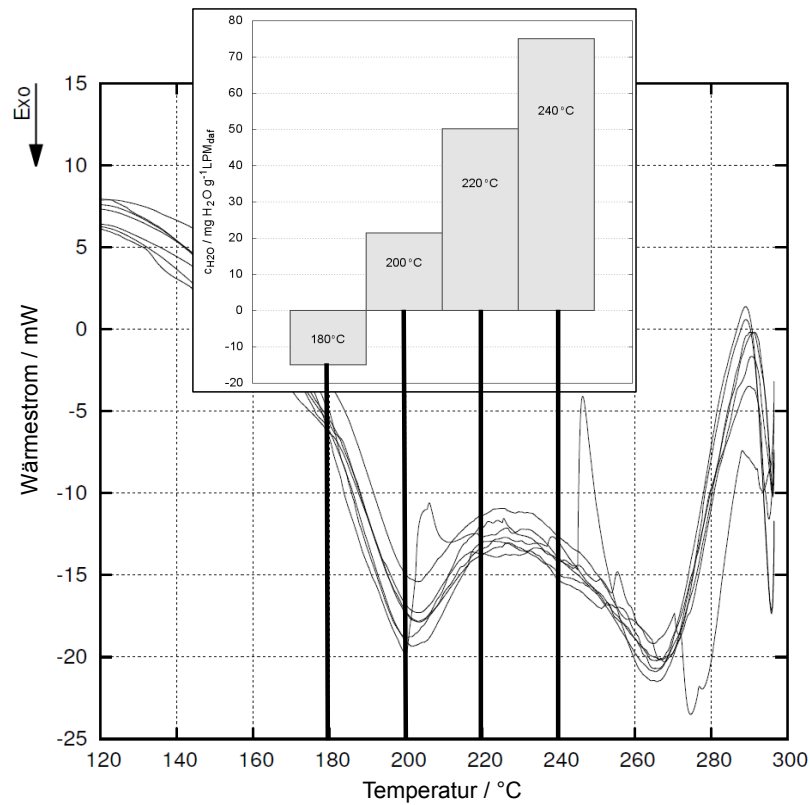


Abbildung 4.36: Wärmeströme von Reproduzierbarkeitsmessungen von LPM (aus Abbildung 3.9), welche um ermittelte Wassermengen aus Batchexperimenten des Kapitels 4.1.2 ergänzt wurden.

lanz vorliegt, sondern weiterhin die Hydrolyse dominiert. Dies könnte sowohl auf die verwendete messtechnische Methode zur Bestimmung der erzeugten Wassermenge als auch auf die Verwendung einer holzigen Biomasse zurückzuführen sein.

In jedem Fall konnten durch die Kombination der Ergebnisse sowohl das entwickelte Reaktionsmodell, als auch die beobachteten Wärmeeffekte erklärt und bestätigt werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit thematisierte die HTC von Landschaftspflegematerial (LPM) mit dem Ziel, den Prozessablauf zu charakterisieren, die Kinetik der Dehydratisierung zu beschreiben und die Thermodynamik zu untersuchen.

Im Rahmen einer Literaturrecherche wurde gezeigt, dass die Dehydratisierung eine Schlüsselrolle im Reaktionsnetzwerk der HTC darstellt. Die Menge des gebildeten Wassers kann ausschließlich über stöchiometrische Bilanzen bestimmt werden. Im Gegensatz zu kinetischen Untersuchungen der HTC gibt es nur wenige Ansätze zur Beschreibung der Reaktionswärme. Während Messungen bislang ausschließlich an einem Leistungs-DSC mit einem Probenvolumen von etwa $30\ \mu\text{l}$ durchgeführt worden sind, sind Abschätzungen über den Satz von Hess oder einfache Massen- und Energiebilanzen durchgeführt worden. Die berechneten Reaktionswärmen weisen einen Wertebereich von $-5,8$ bis $\pm 0\ \text{MJ kg}^{-1}$ auf, die Messwerte liegen um $-1\ \text{MJ kg}_{\text{daf}}^{-1}$.

Im Zuge eines experimentellen Teils wurde die HTC von LPM in einem 1 l Batchreaktor (60 g LPM, 400 g H_2O) bei 180, 200, 220 und 240°C untersucht. Dabei erfolgte u. a. eine Zunahme des C-Gehaltes von 47,6 auf maximal 72,2 Gew.-% in der Kohle, eine Zunahme des Trockenrückstandes in der Flüssigphase auf bis zu $(45 \pm 4)\ \text{g l}^{-1}$ und die Bildung von CO_2 . Die temperaturabhängige Entwicklung der Produkte kann in einem Reifungsmodell beschrieben werden. Über eine stöchiometrische Bilanzierung unter Berücksichtigung von Kohle, gelöstem organischen Material (DOM), CO_2 sowie CH_4 konnten die jeweils gebildeten Wassermengen berechnet werden. Maximal sind ca. $166\ \text{mg H}_2\text{O je g LPM}$ gebildet worden.

Der zeitliche Verlauf der Wasserbildung konnte für jede Temperatur durch eine

Monod-Funktion beschrieben werden. Unter der Annahme, dass die Dehydatisierung abhängig von den noch eliminierbaren Wasserstoff- und Sauerstoffkonzentration ($c_{\text{HRest}} = C_{\text{H}} - 0,058$ bzw. $c_{\text{ORest}} = c_{\text{O}} - 0,16$) in der Kohle ist, konnte die Reaktionsgeschwindigkeit v beschrieben werden:

$$v = (2,12 \cdot 10^{13} / \text{mg H}_2\text{O g}^{-1} \text{LPM min}^{-1}) \cdot e^{-\frac{(71,1 / \text{kJ mol}^{-1})}{RT}} \cdot c_{\text{HRest}}^{2,1} \cdot c_{\text{ORest}}^{1,0} \quad (5.1)$$

Die Aktivierungsenergie von $71,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ähnelt Literaturangaben, die auf Basis anderer kinetischer Ansätze ermittelt wurden.

Für die experimentelle Bestimmung der Reaktionswärme ist eine Messprozedur an einem C80 Kalorimeter der Firma Setaram (Wärmestrom-DSC) entwickelt und etabliert worden. Auf diese Weise konnte $0,25 \text{ g}$ Biomasse mit 1 ml Wasser im Temperaturscan-Messmodus von $30\text{--}300^\circ\text{C}$ (1 K min^{-1}) umgesetzt werden. Neben der Bestimmung der dabei gebildeten Reaktionswärme konnte durch eine Elementaranalyse der Kohle eine Bilanzierung erfolgen.

Demnach wird für die HTC von LPM $(-660 \pm 3) \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ Wärme freigesetzt. Eine Carbonisierung in einer $0,08$ molarer Zitronensäurelösung erhöht die Reaktionswärme nur leicht $(-715 \pm 15) \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$. Insgesamt liegen die gemessenen Reaktionswärmen in der Größenordnung der Messwerte aus der Literatur.

Eine theoretische Abschätzung der Reaktionswärmen über Massen- und Energiebilanzen unter Berücksichtigung von Kohle, CO_2 und H_2O auf der Produktseite überschätzte mit $-4446 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$ die gemessene Reaktionswärme um mehr als das Sechsfache. Erst durch die Berücksichtigung von zusätzlich gebildetem CH_4 und volatilen Komponenten konnte die berechnete Reaktionswärme $(-922 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1})$ dem Messwert angenähert werden. In diesem Zusammenhang erfolgte mit Hilfe der Bilanzierung und der abgeschätzten gebildeten Gasmenge eine Umrechnung von ΔU_{R} in ΔH_{R} . Für die HTC von LPM ergab sich ein Unterschied $< 1\%$.

Die Untersuchung von Referenzbiomassen (Schilf, Rotbuchenlaub, Rübenblatt, Cellulose, Xylose und Lignin) zeigte deutliche Unterschiede: Während Wärmeprofile der Modellkomponenten Cellulose und Xylose einzelne Peaks bildeten, entstanden während der HTC von Stoffgemischen (realen Biomassen) Doppelpeaks im Wärmestrom. Die Reaktionswärmen lagen für alle untersuchten Edukte zwischen -841 und $-281 \text{ J g}_{\text{daf}}^{-1}$. Die elementare Zusammensetzung der

jeweiligen Produkte war mit denen aus Batchexperimenten des 1l Reaktors vergleichbar.

Für eine mögliche Vorhersage der Reaktionswärme konnte gezeigt werden, dass a) mit zunehmendem Sauerstoffgehalt des Eduktes, b) mit zunehmendem Anteil von Cellulose und Hemicellulose im Edukt sowie c) mit abnehmender Feststoffausbeute die Reaktionswärme der HTC jeweils zunimmt.

Durch Mischen von Modellkomponenten (Cellulose, Xylose als Hemicellulose-Ersatzstoff und Lignin) konnte ein dem LPM ähnliches Stoffgemisch erzeugt werden, dessen Reaktionswärme sich $< 10\%$ und dessen Wärmestromprofil sich in der Lage der Peaks um bis zu $14,3^{\circ}\text{C}$ von LPM unterschied. Ein Ansatz zur Berechnung eines theoretischen Wärmestromprofils aus Signalen der Einzelkomponenten zeigte dagegen kaum Ähnlichkeiten mit LPM auf.

Eine Kombination der thermodynamischen Ergebnisse mit dem entwickelten Reaktionsmodell zeigte für die Beschreibung der HTC von LPM sehr gute Übereinstimmungen, sodass der Prozessablauf der Dehydratisierung und der Bildung der Reaktionswärme aufeinander abgebildet werden konnten.

Für die weitere Entwicklung der HTC wird es erforderlich sein, das bestehende Wissen zur HTC einzelner Edukte (wie z.B. LPM) auf die jeweiligen HTC-Anlagen zu übertragen und anzupassen. Neben dem noch fehlenden rechtlichen Rahmen ist die Behandlung des Prozesswassers und ein angepasstes Wärme-management zur Reduktion der Energiekosten erforderlich. Letzteres ist von besonderem Interesse, da die Exothermie der HTC deutlich schwächer ausfällt, als anfänglich angenommen wurde. Bezüglich des in der Einleitung skizzierten Rechenbeispiels würde sich die Temperatur im Reaktor statt um 100°C mit der gemessenen Reaktionswärme von LPM um nur 35°C erhöhen.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Koch. “Über das Verhalten von Lignozellulose beim Erhitzen mit Wasser unter Druck”. Dissertation. 1909.
- [2] F. Bergius. *Die Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*. 1913.
- [3] F. Bergius. “Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung”. In: *Naturwissenschaften* 16 (1928), S. 1–10.
- [4] F. Bergius. “Chemical reactions under high pressure”. In: *Nobel Lecture* (1932).
- [5] E. Berl und A. Schmidt. “Über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser”. In: *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1928). DOI: 10.1002/jlac.19284610110.
- [6] R. Hayatsu, R. L. Mcbeth, R. G. Scott u. a. “Artificial coalification study: Preparation and characterization of synthetic Macerals”. In: *Org. Geochem.* 6 (1984), S. 463–471. DOI: 10.1016/0146-6380(84)90069-X.
- [7] H. P. Ruyter. “A Coalification Model”. In: *Fuel* 61 (1982), S. 1182–1187. DOI: 10.1016/0016-2361(82)90017-5.
- [8] A. Castelli, M. A. Chiaramonte, P. L. Beltrame u. a. “Thermal degradation of kerogen by hydrous pyrolysis. A kinetic study”. In: *Org. Geochem.* 16 (1990), S. 75–82. DOI: 10.1016/0146-6380(90)90027-W.
- [9] E. Terres und K. Schultze. “Beitrag zur Kenntnis des Ablaufs der physikalischen und chemischen Vorgänge bei der thermischen Behandlung von Rohtorfen”. In: *Brennstoff-Chem.* 33 (1952), S. 353–384.

- [10] S. Sunner und W. Ingemar. *Measurements on Heat Effects Accompanying the Wet Carbonization of Peat in the Temperature Range 20 to 200 Degrees C*. Acta Polytechnica Scandinavica, 1961.
- [11] M. Klemm. *Tagungsreader-HTP-Fachforum: Biobasierte hydrothermale Prozesse-Technologien zur stofflichen und energetischen Nutzung*. Leipzig, 2014.
- [12] B. Röthlein. “Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf”. In: *Max Planck Forschung* (2006).
- [13] C. J. Coronella, J. G. Lynam, M. T. Reza u. a. “Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass”. In: *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*. Hrsg. von J. Fangming. Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN: 9783642544576. DOI: 10.1007/978-3-642-54458-3.
- [14] A. Funke und F. Ziegler. “Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering”. In: *Biofuel Bioprod. Bior.* (2010), S. 160–177. DOI: 10.1002/bbb.198.
- [15] M. M. Titirici, R. J. White, C. Falco u. a. “Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage”. In: *Energy Environ. Sci.* 5.5 (2012), S. 6796–6822. DOI: 10.1039/c2ee21166a.
- [16] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer. *Energie aus Biomasse*. Hrsg. von M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer. Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN: 9783540850946.
- [17] R. Demir-Cakan, P. Makowski, M. Antonietti u. a. “Hydrothermal synthesis of imidazole functionalized carbon spheres and their application in catalysis”. In: *Catal. Today* 150.1-2 (2010), S. 115–118. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.05.003.
- [18] Y. Shin, L.-Q. Wang, I.-T. Bae u. a. “Hydrothermal Syntheses of Colloidal Carbon Spheres from Cyclodextrins”. In: *J. Phys. Chem. C* 112.37 (2008), S. 14236–14240. DOI: 10.1021/jp801343y.

- [19] N. Brun, K. Sakaushi, L. Yu u. a. “Hydrothermal carbon-based nanostructured hollow spheres as electrode materials for high-power lithium-sulfur batteries”. In: *PCCP* (2013), S. 21–23. DOI: 10.1039/c3cp50653c.
- [20] M. Röhrdanz. *Persönliche Mitteilung*. 2015.
- [21] T. Greve, D. Neudeck, T. Rebling u. a. “Perspektiven zur nachhaltigen Nutzung von organischen Rest – und Abfallstoffen mittels Hydrothormaler Carbonisierung”. In: *Fachzeitschrift Müll und Abfall* 2 (2014), S. 86–93.
- [22] T. Greve, M. Wark, J. Ohlert u. a. “Aktueller Sachstand zur Hydrothermalen Carbonisierung für Bioabfall und Klärschlamm – Tagungsbeitrag zur stofflichen Verwertung von Klärschlämmen und Bioabfällen der DWA”. In: Magdeburg, 2014.
- [23] P. Quicker. *Thermische Verfahren zur Erzeugung von Biokohle; Präsentation im Rahmen des 1. Abfallwirtschaftlichen Seminars – Kommunale biogene Reststoffe als regionale Energieträger*. 2013.
- [24] M. M. Titirici, A. Thomas und M. Antonietti. “Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?” In: *New J. Chem.* 31.6 (2007), S. 787. DOI: 10.1039/b616045j.
- [25] A. Funke und F. Ziegler. “Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass”. In: *Bioresour. Technol.* 102 (2011), S. 7595–7598. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.05.016.
- [26] J. Stemann und F. Ziegler. “Assessment of the energetic efficiency of a continuously operating plant for hydrothermal carbonisation of biomass”. In: *Proceedings of World Renewable Energy Congress 2011*. Bd. 1. 057. Linköping University Electronic Press, 2011, S. 125–132.
- [27] L. Haumaier und W. Zech. “Black carbon – possible source of highly aromatic components of soil humic acids”. In: *Org. Geochem.* 23.3 (1995), S. 191–196. DOI: 10.1016/0146-6380(95)00003-W.
- [28] B. Glaser, L. Haumaier, G. Guggenberger u. a. “Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers”. In: *Org. Geochem.* 29.4 (1998), S. 811–819. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00194-6.

- [29] J. Hedges. “Global biogeochemical cycles: progress and problems”. In: *Mar. Chem.* 39.1-3 (1992), S. 67–93. DOI: 10.1016/0304-4203(92)90096-S.
- [30] M. Sevilla, J. A. Maciá-Agulló und A. B. Fuertes. “Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂ Chemical and structural properties of the carbonized products”. In: *Biomass Bioenergy* 35.7 (2011), S. 3152–3159. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.04.032.
- [31] ICO. *Ingenieurconsulting Umwelt und Bau (ICU): Hochwertige und klimaschonende Verwertung von Mähgut und Laub im Land Berlin – Endbericht der Senatsverwaltung für Gesundheit, Umwelt und Verbraucherschutz; Referat Abfallwirtschaft*. Techn. Ber. 2011.
- [32] A. Funke, J. Mumme, M. Koon u. a. “Cascaded production of biogas and hydrochar from wheat straw: Energetic potential and recovery of carbon and plant nutrients”. In: *Biomass Bioenergy* 58 (2013), S. 229–237. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.08.018.
- [33] B. Wirth und J. Mumme. “Anaerobic Digestion of Waste Water from Hydrothermal Carbonization of Corn Silage”. In: *Applied Bioenergy* 1 (2013), S. 1–10. DOI: 10.2478/apbi-2013-0001.
- [34] C. Glasner, G. Deerberg und H. Lyko. “Hydrothermale Carbonisierung: Ein Überblick”. In: *Chem. Ing. Tech.* (2011). DOI: 10.1002/cite.201100053.
- [35] D. Blöhse, H.-H. Lehmann und H.-G. Ramke. *BmBF Forschungsbericht – Verbesserte energetische Nutzung organischer Industrieabfälle durch Hydrothermale Carbonisierung*. Techn. Ber. 2014.
- [36] A. Kruse und N. Dahmen. “Water – a magic solvent for biomass conversion”. In: *J. Supercrit. Fluids* 96 (2015), S. 36–45. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.09.038.
- [37] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins u. a. “Process Development Unit (PDU) for Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass”. In: *Waste Biomass Valorization* 5 (2013), S. 669–678. DOI: 10.1007/s12649-013-9277-0.

- [38] A. Kruse und R. Grandl. “Hydrothermale Karbonisierung: 3. Kinetisches Modell”. In: *Chem. Ing. Tech.* (2015). DOI: 10.1002/cite.201400116.
- [39] A. G. Carr, R. Mammucari und N. R. Foster. “A review of subcritical water as a solvent and its utilisation for the processing of hydrophobic organic compounds”. In: *Chem. Eng. J.* 172.1 (2011), S. 1–17. DOI: 10.1016/j.cej.2011.06.007.
- [40] P. P. Huang, R. F. Yang, T. Q. Qiu u. a. “Solubility of fatty acids in subcritical water”. In: *J. Supercrit. Fluids* 81 (2013), S. 221–225. DOI: 10.1016/j.supflu.2013.06.009.
- [41] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance u. a. “Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies”. In: *Energy Environ. Sci.* 1.1 (2008), S. 32. DOI: 10.1039/b810100k.
- [42] A. V. Bandura und S. N. Lvov. “The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density”. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35.1 (2006), S. 15–30. DOI: 10.1063/1.1928231.
- [43] J. Fangming, W. Yuanquing, Z. Xu u. a. “Water under high temperature and pressure conditions and its applications to develop green technologies”. In: *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*. Hrsg. von J. Fangming. Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN: 9783642544576. DOI: 10.1007/978-3-642-54458-3.
- [44] H. S. Kambo und A. Dutta. “A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications”. In: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 45 (2015), S. 359–378. DOI: 10.1016/j.rser.2015.01.050.
- [45] P. Khuwijtjaru, S. Adachi und R. Matsuno. “Solubility of saturated fatty acids in water at elevated temperatures.” In: *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 66.8 (2002), S. 1723–1726. DOI: 10.1271/bbb.66.1723.
- [46] W. S. L. Mok, M. J. Antal, P. Szabo u. a. “Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor”. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31.4 (1992), S. 1162–1166. DOI: 10.1021/ie00004a027.

- [47] A. Funke. “Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse”. Dissertation. 2012.
- [48] J. Stemann. “Hydrothermale Carbonisierung: Stoffliche und energetische Kreislaufführung”. Dissertation. 2013.
- [49] M. Jatzwauck. “Kinetik der Hydrothermalen Karbonisierung von Modellsubstanzen und Biomassen”. Dissertation. 2014.
- [50] M. M. Titirici, A. Thomas, S.-H. Yu u. a. “A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization”. In: *Chem. Mater.* 19.17 (2007), S. 4205–4212. DOI: 10.1021/cm0707408.
- [51] R. Hashaiekh, I. S. Butler und J. A. Kozinski. “Selective Promotion of Catalytic Reactions during Biomass Gasification to Hydrogen”. In: *Energy Fuels* 20 (2006), S. 2743–2747. DOI: 10.1021/ef060233x.
- [52] J. A. Libra, K. S. Ro, C. Kammann u. a. “Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis”. In: *Biofuels* 2.1 (2011), S. 71–106. DOI: 10.4155/BFS.10.81.
- [53] X. Lu, J. R. V. Flora und N. D. Berge. “Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose”. In: *Bioresour. Technol.* 154 (2014), S. 229–39. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.11.069.
- [54] M. H. Uddin, M. T. Reza, J. G. Lynam u. a. “Environ. Prog. Sustain. Energy”. In: *Energy Environ. Sci.* (2013), S. 1–7. DOI: 10.1002/ep.11899.
- [55] B. Weiner, J. Poerschmann, H. Wedwitschka u. a. “Influence of process water reuse on the hydrothermal carbonization of paper”. In: *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2014). DOI: 10.1021/sc500348v.
- [56] O. Türk. *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. ISBN: 9783834817631.
- [57] T. Smith und R. Smith. *Ökologie*. Bio-Biologie. Pearson Studium, 2009. ISBN: 9783827373137.
- [58] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze u. a. *Comprehensive Cellulose Chemistry*. 1998. ISBN: 9783527294138.

- [59] J. Peters. “Strukturuntersuchungen an Cellulose und Cellulosederivaten aus ionischen Lösemitteln”. Dissertation. 2004.
- [60] Y. Yu und H. Wu. “Significant Differences in the Hydrolysis Behavior of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water”. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010), S. 3902–3909. DOI: 10.1021/ie901925g.
- [61] M. Sasaki und Z. Fang. “Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water”. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* (2000), S. 2883–2890. DOI: 10.1021/ie990690j.
- [62] Y. Gao, X. H. Wang, H. P. Yang u. a. “Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose”. In: *Energy* 42 (2012), S. 457–465. DOI: 10.1016/j.energy.2012.03.023.
- [63] M. J. Antal, W. S. L. Mok und G. N. Richards. “Mechanism of formation of 5 (hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose”. In: *Carbohydr. Res.* 199 (1990), S. 91–109. DOI: 10.1016/0008-6215(90)84096-D.
- [64] W. Schwald und O. Bobleter. “Hydrothermolysis of Cellulose Under Static and Dynamic Conditions at High Temperatures”. In: *J. Carbohydr. Chem.* (1989), S. 565–578.
- [65] W. S. L. Mok und M. J. Antal. “Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water”. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31.4 (1992), S. 1157–1161. DOI: 10.1021/ie00004a026.
- [66] S.-N. Sun, X.-F. Cao, H.-Y. Li u. a. “Structural characterization of residual hemicelluloses from hydrothermal pretreated Eucalyptus fiber”. In: *Int. J. Biol. Macromol.* 69 (2014), S. 158–64. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.05.037.
- [67] X. J. Ma, X. F. Yang, X. Zheng u. a. “Degradation and dissolution of hemicelluloses during bamboo hydrothermal pretreatment.” In: *Bioresour. Technol.* 161 (2014), S. 215–20. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.03.044.

- [68] B. Sukhbaatar, E. B. Hassan, M. Kim u. a. “Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses”. In: *Carbohydr. Polym.* 101 (2014), S. 196–202. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.027.
- [69] M. Jatzwauck und A. Schumpe. “Kinetics of hydrothermal carbonization (HTC) of soft rush”. In: *Biomass Bioenergy* 75 (2015), S. 94–100. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.02.006.
- [70] W. Fuchs. *Die Chemie des Lignins*. 1926. ISBN: 9783642897269.
- [71] S. Kang, X. Li, J. Fan u. a. “Hydrothermal conversion of lignin: A review”. In: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27 (2013), S. 546–558. DOI: 10.1016/j.rser.2013.07.013.
- [72] D. Y. Murzin und T. Salmi. “Catalysis for Lignocellulosic Biomass Processing: Methodological Aspects”. In: *Catal. Lett.* 142.7 (2012), S. 817–829. DOI: 10.1007/s10562-012-0854-9.
- [73] H. Pinkowska, P. Wolak und A. Zlocinska. “Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub – and supercritical water”. In: *Chem. Eng. J.* 187 (2012), S. 410–414. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.092.
- [74] A. Funke und F. Ziegler. “Hydrothermal Carbonization of Biomass: A literature survey focussing on its technical application and prospects”. In: *Eur. Biomass Conf. Exhib.* (2009), S. 1037–1050.
- [75] M. T. Reza, B. Wirth, U. Lüder u. a. “Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass”. In: *Bioresour. Technol.* 169 (2014), S. 352–361. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.07.010.
- [76] D. Basso, D. Castello, M. Baratieri u. a. “Hydrothermal carbonization of waste biomass: progress report and prospects”. In: *21st European Biomass Conference and Exhibition*. 2013, S. 1478–1487.
- [77] R. Becker, U. Dorgerloh, E. Paulke u. a. “Hydrothermal Carbonization of Biomass: Major Organic Components of the Aqueous Phase”. In: *Chem. Eng. Technol.* (2014). DOI: 10.1002/ceat.201300401.

- [78] J. Poerschmann, B. Weiner, H. Wedwitschka u. a. “Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer’s spent grain”. In: *Bioresour. Technol.* 164 (2014), S. 162–169. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.04.052.
- [79] R. Becker, U. Dorgerloh, M. Helmis u. a. “Hydrothermally carbonized plant materials: patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography”. In: *Bioresour. Technol.* 130 (2013), S. 621–8. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.12.102.
- [80] J. Poerschmann, I. Baskyr, B. Weiner u. a. “Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater”. In: *Bioresour. Technol.* 133 (2013), S. 581–588. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.154.
- [81] A. Kruse, A. Funke und M.-M. Titirici. “Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials”. In: *Curr. Opin. Chem. Biol.* 3.2 (2013), S. 1–7. DOI: 10.1016/j.cbpa.2013.05.004.
- [82] M. T. Reza, J. Andert, B. Wirth u. a. “Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production”. In: *Applied Bioenergy* 1 (2014), S. 11–29. DOI: 10.2478/apbi-2014-0001.
- [83] M. Liebeck, C. Pfeifer, A. Drochner u. a. “Hydrothermale Carbonisierung von Kohlenhydraten: Eine kinetische und mechanistische Studie”. In: *Chem. Ing. Tech.* (2013). DOI: 10.1002/cite.201200219.
- [84] A. Verardi, I. D. Bari, E. Ricca u. a. “Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Current Status of Processes and Technologies and Future Perspectives”. In: *Bioethanol*. 2012. ISBN: 9789535100089. DOI: 10.5772/23987.
- [85] M. T. Reza, W. Yan, M. H. Uddin u. a. “Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine”. In: *Bioresour. Technol.* 139 (2013), S. 161–169. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.04.028.
- [86] K. Yoshikawa und P. Prawisudha. “Hydrothermal Treatment of Municipal Solid Waste for Producing Solid Fuel”. In: *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*. Hrsg. von J. Fangming. Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN: 9783642544576. DOI: 10.1007/978-3-642-54458-314.

-
- [87] T. C. Acharjee, C. J. Coronella und V. R. Vasquez. "Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass." In: *Bioresour. Technol.* 102.7 (2011), S. 4849–54. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.01.018.
- [88] X. Cao, K. S. Ro, J. a. Libra u. a. "Effects of biomass types and carbonization conditions on the chemical characteristics of hydrochars". In: *J. Agric. Food. Chem.* 61 (2013), S. 9401–9411. DOI: 10.1021/jf402345k.
- [89] C. He, A. Giannis und J.-Y. Y. Wang. "Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior". In: *Appl. Energ.* 111 (2013), S. 257–266. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.04.084.
- [90] X. Lu, P. J. Pellechia, J. R. V. Flora u. a. "Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose". In: *Bioresour. Technol.* 138 (2013), S. 180–90. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.163.
- [91] Z. Liu, A. Quek, S. Kent Hoekman u. a. "Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization". In: *Fuel* 103 (2012), S. 943–949. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.07.069.
- [92] K. Wiedner, C. Naisse, C. Rumpel u. a. "Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock?" In: *Org. Geochem.* 54 (2013), S. 91–100. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2012.10.006.
- [93] O. Bobleter und G. Pape. "Der hydrothermale Abbau von Glucose". In: *Monatsh. Chem.* 99.4 (1968), S. 1560–1567. DOI: 10.1007/BF00902707.
- [94] O. Bobleter, W. Schwald und R. Concin. "Hydrolysis of Cellobiose in Dilute Sulphuric Acid and Under Hydrothermal Conditions". In: (1986), S. 37–41. DOI: 10.1080/07328308608058843.
- [95] B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen und H. J. Heeres. "Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid". In: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 46 (2007), S. 1696–1708. DOI: 10.1021/ie061186z.

- [96] B. Zhang, H.-J. Huang und S. Ramaswamy. “Reaction kinetics of the hydrothermal treatment of lignin”. In: *Appl. Biochem. Biotechnol.* 147.1-3 (2008), S. 119–31. DOI: 10.1007/s12010-007-8070-6.
- [97] Y. Yu und H. Wu. “Kinetics and Mechanism of Glucose Decomposition in Hot-Compressed Water: Effect of Initial Glucose Concentration”. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* (2011). DOI: 10.1021/ie2011388.
- [98] E. Dinjus, A. Kruse und N. Tröger. “Hydrothermal Carbonization–1. Influence of Lignin in Lignocelluloses”. In: *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011), S. 1–8. DOI: 10.1002/ceat.201100487.
- [99] A. Kruse, F. Badoux, R. Grandl u. a. “Hydrothermale Karbonisierung: 2. Kinetik der Biertreber-Umwandlung”. In: *Chem. Ing. Tech.* (2012). DOI: 10.1002/cite.201100168.
- [100] Z. Liu und R. Balasubramanian. “Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass for Energy Generation”. In: *Procedia. Environ. Sci.* 16 (2012), S. 159–166. DOI: 10.1016/j.proenv.2012.10.022.
- [101] A. Bahari, M. N. Baig, G. A. Leeke u. a. “Subcritical water mediated hydrolysis of cider spent yeast: Kinetics of HMF synthesis from a waste microbial biomass”. In: *Ind. Crop Prod.* 61 (2014), S. 137–144. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.06.031.
- [102] D. J. Dunne und J. B. Agnew. “Thermal Upgrading of Low-Grade, Low-Rank South Australia Coal”. In: *Energ. Sources* 14.2 (1992), S. 169–181. DOI: 10.1080/00908319208908718.
- [103] Y. Matsumura, S. Yanachi und T. Yoshida. “Glucose Decomposition Kinetics in Water at 25 MPa in the Temperature Range of 448–673 K”. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 45.6 (2006), S. 1875–1879. DOI: 10.1021/ie050830r.
- [104] A. Funke und F. Ziegler. “Propagation of uncertainties and systematic errors in the measurements of long-lasting heat flows using differential scanning calorimetry”. In: *J. Therm. Anal. Calorim.* 3 (2011), S. 1317–1324. DOI: 10.1007/s10973-011-1352-9.

- [105] C. Glasner, J. Robert und G. Deerberg. “Prozessanalyse der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) zur Optimierung und Effizienzsteigerung”. In: *Chem. Ing. Tech.* 82 (2010), S. 1445–1455. DOI: 10.1002/cite.201050302.
- [106] C. Glasner. *Einführung in das Thema aus Sicht der Verfahrenstechnik und Aktivitäten der Fraunhofer UMSICHT Oberhausen–Präsentation zur Hydrothermalen Carbonisierung vom 30.06.2011*. Oberhausen, 2011.
- [107] C. Glasner, J. Robert, K. Palmu u. a. “Reaktionskalorimetrische Untersuchungen zur Exothermie der hydrothermalen Carbonisierung”. In: *Chem. Ing. Tech.* 84 (2012), S. 1236–1237. DOI: 10.1002/cite.201250165.
- [108] W. Yan, J. T. Hastings, T. C. Acharjee u. a. “Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass”. In: *Energy Fuels* 24.9 (2010), S. 4738–4742. DOI: 10.1021/ef901273n.
- [109] N. D. Berge, K. S. Ro, J. Mao u. a. “Hydrothermal carbonization of municipal waste streams”. In: *Environ. Sci. Technol.* 45.13 (2011), S. 5696–703. DOI: 10.1021/es2004528.
- [110] H. G. Ramke und D. Blöhse. *Abschlussbericht: Machbarkeitsstudie zur Energiegewinnung aus organischen Siedlungsabfällen durch Hydrothermale Carbonisierung (HTC)*. Techn. Ber. Hochschule Ostwestfalen-Lippe, 2010.
- [111] F. Richarts. *Massen- und Energiebilanzen bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Biomasse–Vortrag auf dem Workshop Biokohle*. Gießen, 2010.
- [112] A. Ohliger, M. Förster und R. Kneer. “Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability”. In: *Fuel* 104 (2013), S. 607–613. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.112.
- [113] G. Höhne, W. Hemminger und H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. 2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003, S. 298. ISBN: 9783540004677.
- [114] S. Masberg. “Differentialkalorimetrie (DSC) und Differentialthermoanalyse (DTA) bei hohen Drücken”. Dissertation. 1999.

- [115] T. Rebling, P. von Frieling, J. Buchholz u. a. “Hydrothermal carbonization: combination of heat of reaction measurements and theoretical estimations”. In: *J. Therm. Anal. Calorim.* (2015). DOI: 10.1007/s10973-014-4361-7.
- [116] W. Brecht und H.-L. Dalpke. *Wasser, Abwasser, Abwasserreinigung—in allgemeiner Sicht und in der Sicht der Papier- und Zellstoffindustrie*. 1980. ISBN: 3920404106.
- [117] IFA. *Institut für Arbeitsschutz, GESTIS-Stoffdatenbank – CAS-Eintrag: 471-34-1 vom 03.11.2015*.
- [118] D. Neudeck. *Persönliche Mitteilung*. 2012.
- [119] S. Kieseler, Y. Neubauer und N. Zobel. “Ultimate and proximate correlations for estimating the higher heating value of hydrothermal solids”. In: *Energy Fuels* 27 (2013), S. 908–918. DOI: 10.1021/ef301752d.
- [120] S. Channiwala und P. Parikh. “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels”. In: *Fuel* 81 (2002), S. 1051–1063. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.
- [121] T. Rebling. “Dissolved black carbon in seawater – origin in hydrothermal systems?” Masterthesis. 2011.
- [122] Parr. *SpecView Software der Firma Parr Instruments*. 2011.
- [123] Setaram-Instrumentation. *C80 Commissioning*. 2006.
- [124] Setaram-Instrumentation. *C80 procedure experimental cells*. 2009.
- [125] E. Dichi, B. Legendre und M. Sghaier. “Physico-chemical characterisation of a new polymorph of caffeine”. In: *J. Therm. Anal. Calorim.* 115.2 (2013), S. 1551–1561. DOI: 10.1007/s10973-013-3429-0.
- [126] P. Szterner, B. Legendre und M. Sghaier. “Thermodynamic properties of polymorphic forms of theophylline. Part I: DSC, TG, X-ray study”. In: *J. Therm. Anal. Calorim.* 99 (2009), S. 325–335. DOI: 10.1007/s10973-009-0186-1.
- [127] W. Fratzscher. *Stoffdaten und Kennwerte der Verfahrenstechnik*. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1993. ISBN: 3342006331.

- [128] S. Kang, X. Li, J. Fan u. a. “Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, D -Xylose, and Wood Meal”. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* (2012). DOI: 10.1021/ie300565d.
- [129] S. Schimmelpfennig und B. Glaser. “One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars”. In: *J. Environ. Qual.* 32 (2011). DOI: 10.2134/jeq2011.0146.
- [130] M. T. Reza, M. H. Uddin, J. G. Lynam u. a. “Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance”. In: *Biomass Convers. Biorefin.* (2014). DOI: 10.1007/s13399-014-0115-9.
- [131] M. H. Waldner und F. Vogel. “Renewable Production of Methane from Woody Biomass by Catalytic Hydrothermal Gasification”. In: *Ind. Eng. Chem.* 44.13 (2005), S. 4543–4551. DOI: 10.1021/ie050161h.
- [132] F. Behar, S. Roy und D. Jarvie. “Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling”. In: *Org. Geochem.* 41.11 (2010), S. 1235–1247. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2010.08.005.
- [133] A. K. Burnham. “A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance”. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989), S. 2649–2651. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90136-1.
- [134] V. N. Cedex. “Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation?” In: *Org. Geochem.* 22.94 (1994). DOI: 10.1016/0146-6380(94)90128-7.
- [135] A. Schumpe, G. Quicker und W.-D. Deckwer. “Gas solubilities in microbial culture media”. In: *Reaction Engineering*. Bd. 24. Advances in Biochemical Engineering. Springer Berlin Heidelberg, 1982, S. 1–38. ISBN: 9783540116998. DOI: 10.1007/3-540-11699-0_9.
- [136] A. Juadjur. *Bericht zur Quantifizierung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in ausgewählten HTC Proben (unveröffentlicht)*. Techn. Ber. Quakenbrück: Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik, 2014.

6. *Anhang*

Im Anhang dieser Arbeit werden ergänzende Informationen zu den verwendeten Materialien und Methoden zusammengefasst. Neben kalorischen Berechnungen wird die Nomenklatur thermodynamischer Größen definiert. Abschließend werden Daten der kinetischen sowie thermodynamischen Experimente aufgeführt.

6.1 Ergänzungen Material und Methoden

Es werden zusätzliche Informationen zu dem verwendeten Batchreaktor, der verwendeten DSC, den Biomassen und den analytischen Methoden dieser Arbeit dargestellt. Diese sind in entsprechende Unterkapitel gegliedert.

6.1.1 Batchreaktor

Für die Versuchsreihen zur Charakterisierung und Kinetik der HTC von LPM wurde ein 1l Reaktor der Firma Parr Instrumental Company in Kombination mit einem Parr 4848 Controller verwendet. Der Controller besitzt vier Module zu Aufnahme und Regelung von Messsignalen, welche jeweils über die Software 'Communication Utility' eingestellt werden können. Zu den vier Modulen gehören das Thermoelement im Reaktor, die Regelung des Rührers, der Drucksensor sowie das Thermoelement der Heizung. Die jeweils verwendeten Einstellungen sind in der Tabelle 6.1 dargestellt. Darüber hinaus ist in Abbildung 6.1 die standardisierte Auswertung und Auftragung der erhaltenen Messsignale eines Versuches aufgeführt.

Tabelle 6.1: Konfiguration der vier Steuerungsmodul im 4848 Controller der Firma Parr Instruments (Firmware Version 1.60). Modul 1: Primärer Temperaturcontroller, Modul 2: Steuerung des Rührers, Modul 3: Controller des Drucksensors, Modul 4: Sekundärer Temperaturcontroller (ETML).

Modul 1 (prim. T)				Modul 2 (Rührer)			
Contr.	Input	PID	Alarm	Contr.	Input	PID	Alarm
Ctrl.Method ramp soak	InputType J-Type	Pb 11,8	Mode1 Abs. Up Limit	Ctrl.Method PID	InputType 0-5V	Pb 170	Mode1 Alarm disable
Run/Stop run	Unit C	Ti 375	Up 259	Run/Stop run	Unit EU	Ti 1	disable
heat/cool heat/cool	SV step	Td 93	Down 300	heat/cool heat	SV 0	Td 0	disable
Com.write enable	Range Hi 999.9	Ctrl. Peri1. 5	Mode2 Alarm disable	Com.write enable	Range Hi 2206	Ctrl. Peri1. 0	Mode2 Alarm disable
Lock Status normal	Range Lo -99.9	I Offset 0	disable	Lock Status normal	Range Lo 0	I Offset 0	disable
Auto Tuning stop	Decimal 1	Ctrl. Peri2. 5	disable	Auto Tuning stop	Decimal none	-	disable
-	-	P Coeff. 10	-	-	-	-	Mode3 Alarm disable
-	-	DeadBand 0	System Alarm disable	-	-	-	System Alarm disable

Modul 3 (Druck)				Modul 4 (ETML)			
Contr.	Input	PID	Alarm	Contr.	Input	PID	Alarm
Ctrl.Method PID	InputType 0-5V	Pb 47.6	Mode1 Up Limit	Ctrl.Method PID	InputType J-Type	Pb 25	Mode1 Abs. Up Limit
Run/Stop run	Unit EU	Ti 260	Up 52	Run/Stop run	Unit C	Ti 1	Up 510
heat/cool heat/cool	SV 0	Td 41	Down 0	heat/cool heat/cool	SV 500	Td 0	Down 0
Com.write enable	Range Hi 68.9	Ctrl. Peri1. 20	Mode2 Alarm disable	Com.write enable	Range Hi 800	Ctrl. Peri1. 5	Mode2 Alarm disable
Lock Status normal	Range Lo 0	I Offset 0	-	Lock Status normal	Range Lo 0	I Offset 24	disable
Auto Tuning stop	Decimal 1	Ctrl. Peri2. 20	-	Auto Tuning stop	Decimal None	-	disable
-	-	P Coeff. 1	-	-	-	-	Mode3 Alarm disable
-	-	DeadBand 0	System Alarm disable	-	-	-	System Alarm disable

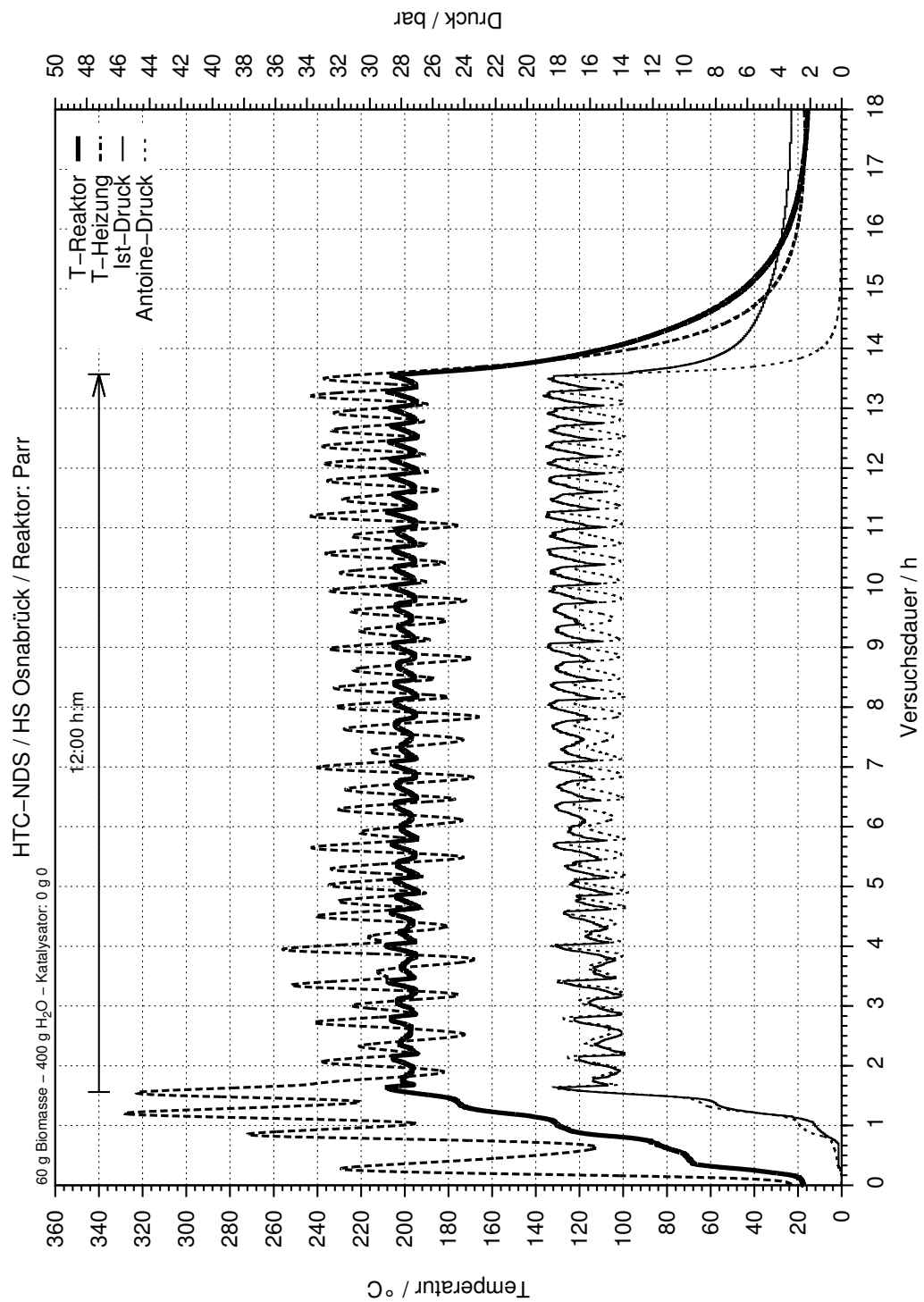


Abbildung 6.1: Standardisiertes Temperatur- und Druckprofil einer Carbonisierung von LPM (60 g LPM, 400 g Wasser, Drehzahl 155 min⁻¹). Dargestellt sind jeweils der zeitliche Verlauf von: Temperatur im Reaktor (T-Reaktor), Temperatur der Heizung (T-Heizung), gemessener Überdruck im Reaktor (Ist-Druck) und der berechnete Antoine-Druck gemäß Gleichung 2.1.

6.1.2 C80 Kalorimeter

Für die thermodynamischen Untersuchungen wurde ein C80 Kalorimeter der Firma Setaram verwendet. Die Spezifikationen des Kalorimeters gemäß Herstellerinformationen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Über die Gerätesoftware

Tabelle 6.2: Spezifikationen des C80 Kalorimeters (aus den Datenblättern des Herstellers: <http://www.setaram.de/setaram-products/calorimetry-de/calorimetry-calorimetry-calorimetry-de/c80-5/>, letzter Zugriff 14.12.2015)

Parameter	Einstellungsbereich
Temperaturbereich	Raumtemperatur bis 300 °C
Temperaturgenauigkeit	$\pm 0,1$ °C
Temperaturpräzision	$\pm 0,05$ °C
Programmierbare Heizraten	0,001 bis 2 °C min ⁻¹
Enthalpie Genauigkeit	± 1 %
Kalorimeter Präzision	$\pm 0,1$ %
Hintergrund Rauschen	1 μ W
Auflösung	0.10 μ W
Dynamischer Messbereich	± 660 mW und ± 2000 mW

Calisto Processing bzw. Data Acquisition v.1.12 kann die Heizung des Kalorimeters und auch das Kalorimeter konfiguriert werden. Die entsprechenden Einstellungen sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Neben den genannten Einstellun-

Tabelle 6.3: Einstellungen des C80 Kalorimeters und Koeffizienten der Herstellerkalibrierung

Parameter	Einstellungen
Großer Messbereich / mV	20.000
Sicherheitstemperatur / °C	310
Regelungseinstellungen des Ofens	P \rightarrow 8, I \rightarrow 60, D \rightarrow 800
Korrekturfaktoren der Temperatur / °C	B0 \rightarrow 0 B1 \rightarrow 0 B2 \rightarrow 0 B3 \rightarrow 0
Korrekturfaktoren des Wärmestroms / μ V mW ⁻¹	A0 \rightarrow $3,0508 \times 10^1$ A1 \rightarrow $8,3369 \times 10^{-3}$ A2 \rightarrow $2,4883 \times 10^{-4}$ A3 \rightarrow $6,8854 \times 10^{-7}$ A4 \rightarrow $8,4021 \times 10^{-10}$

gen des Kalorimeters ist die gerätespezifische Genauigkeit zu beachten. Um diese zu ermitteln, wurden die verwendeten Versuchstypen (Biomasseversuch, Wasserversuch, Leerversuch und Gerätebasisversuch s. Abbildung 3.6) untersucht. Betrachtet wurde die gerätebedingte Abweichung in der Aufheizphase, die Drift des Wärmestroms in der isothermen Phase und die sogenannte 'Peak-to-Peak-Schwankung' in der isothermen Haltephase.

Unter der **gerätespezifischen Abweichung in der Aufheizphase** wird der erste große Ausschlag des Messsignals verstanden. Dieser ist hauptsächlich

auf die Massenunterschiede zwischen Probe- und Referenzzelle zurückzuführen, aber auch auf die gewählte Heizrate. Die gerätespezifische Abweichung wurde ermittelt, indem die Differenz zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Wert des Wärmestroms innerhalb der Aufheizphase gebildet wurde. Als Beispiel: Wird als niedrigster Wert ein Wärmestrom von -0,0070 mW und ein maximaler Wärmestrom von 23,6534 mW ermittelt, beträgt die gerätespezifische Abweichung in der Aufheizphase insgesamt 23,6604 mW.

Als **Drift in der isothermen Phase** wird die Abweichung des Messsignals über die Zeit im isothermen Bereich verstanden, welche nicht durch chemische Reaktionen oder Phasenänderungen erzeugt wird, sondern auf Gerätespezifika zurückzuführen ist. Unter der Annahme, dass sich nach insgesamt ca. 4 h das System in einem Gleichgewichtszustand befindet und keine Reaktionen oder Phasenänderungen stattfinden, werden die darauf folgenden 10 h des Versuches für die Bestimmung der Drift betrachtet. Als Beispiel: Beträgt der Wärmestrom zum Zeitpunkt A_{0h} 0,0075 mW und zu einem Zeitpunkt A_{10h} 0,0201 mW, so resultiert daraus eine Drift des Wärmestroms von 0,01267 mW.

Peak-to-Peak-Schwankungen der Temperatur und des Wärmestroms im isothermen Bereich zeigen die Streuung der Messsignale an und dienen als ein Kennwert für die Genauigkeit und Messempfindlichkeit des Gerätes. Um diese zu bestimmen, wird die Differenz zwischen zwei benachbarten Messpunkten im isothermen Bereich ermittelt. Dies erfolgt sowohl für die aufgenommene Temperatur als auch den Wärmestrom in einem Zeitfenster von etwa 30 Sekunden. Da sich die Messwerte in einer Art 'Sägezahnprofil' darstellen, wird die absteigende Differenz (PtP_{down}) und die aufsteigende Differenz (PtP_{up}) zwischen zwei Messpunkten angegeben.

Der **Mittelwert der Kennlinie** wird nach Erreichen eines Gleichgewichtes nach 4 h in der isothermen Phase für die folgenden 10 h ermittelt. In diesem Zeitintervall wird das arithmetische Mittel \bar{X} und die Standardabweichung σ des Wärmestroms gebildet.

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (6.1)$$

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n - 1} \quad (6.2)$$

Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 6.4 zusammengetragen und zeigen, dass für alle betrachteten Messungen das Messrauschen (Peak-to-Peak) in der isothermen Phase geringer ist als die Drift. Dies ist die Grundvoraussetzung für reproduzierbare Messungen.

Tabelle 6.4: Gerätespezifische Abweichungen des C80 Kalorimeters für die unterschiedlichen Versuchstypen gemäß Abbildung 3.6. Dargestellt ist jeweils die Abweichung in der Aufheizphase ΔAH , die Drift in der isothermen Phase $\text{Drift}_{\text{iso}}$, die auf- und absteigenden Peak-to-Peak-Schwankungen in der isothermen Phase (PtP_{down} und PtP_{up}), sowie das arithmetische Mittel \bar{X} und die Standardabweichung σ im isothermen Bereich. Darüber hinaus ist die Gewichtsdivergenz zwischen Probe- und Referenzzelle jeweils als Δm dargestellt.

	ΔAH mW	$\text{Drift}_{\text{iso}}$ mW	PtP_{down} mW	PtP_{up} mW	\bar{X} mW	σ mW	Δm g
Gerätebasislinie	23,7	-0,015	-0,0003	0,0004	-0,011	0,004	0,159
Leerversuch	21,1	-0,003	-0,0013	0,0005	-0,180	0,003	0,211
Wasserversuch	162,2	-0,114	-0,0005	0,0005	-0,172	0,031	0,946
Biomasseversuch	179,3	-2,806	-0,0027	0,004	-0,890	0,602	1,153

6.1.3 Informationen zu verwendeten Materialien

Für die durchgeführten Experimente an dem Laborreaktor und dem C80 Kalorimeter wurden unterschiedliche Biomassen, Biomasse-Modellkomponenten, Standardsubstanzen zur Bestimmung von Schmelzwärmen aber auch Additive für die Carbonisierungen verwendet. In Tabelle 6.5 sind die käuflich erworbenen Chemikalien aufgeführt. Neben den aufgeführten Substanzen, wurden vier

Tabelle 6.5: Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalien	Hersteller
Aluminiumoxid (Al_2O_3) > 98 %	Riedel-de Haen
Cellulose aus Fichtenholz	Fluka
D-(+)-Glucose wasserfrei	Merck
D-(+)-Xylose (> 98 %)	TCI Deutschland
Indium (> 99,9 %)	Sigma Aldrich
Lignin (Dealkaline)	TCI Deutschland
Zinn (> 99,999 %)	Sigma Aldrich
Zitronensäure (99 %)	Sigma Aldrich

reale Biomassen (Landschaftspflegematerial, Rotbuchenlaub, Rübenblatt und Schilf) an unterschiedlichen Standorten in Norddeutschland manuell geerntet. Die jeweiligen geographischen Koordinaten der Ernte sind in Tabelle 6.6 aufgeführt.

Tabelle 6.6: Liste der verwendeten realen Biomassen, der jeweiligen Abkürzungen und der geographischen Koordinaten der Ernte (in Dezimalgrad, WGS84).

Biomasse	Kürzel	geograph. Koordinaten
Landschaftspflegematerial	LPM	N 53.1878 / E 8.2997
Rotbuchenlaub	EB	N 53.1521 / E 8.1645
Rübenblatt	BL	N 52.1473 / E 10.5156
Schilf	RE	N 53.1479 / E 8.1681

6.1.4 Methode zur Quantifizierung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin

Die Quantifizierung der Anteile von Cellulose, Hemicellulose und Lignin des verwendeten Landschaftspflegematerial erfolgte am Deutschen Institut für Lebensmitteltechnik in mehreren Schritten. Im Folgenden sind die analytischen Methoden und Ergebnisse der Methodenentwicklung aus dem Prüfbericht zusammengefasst [136].

Im ersten Schritt erfolgte eine wässrig/ethanolische Extraktion der Biomasse. Auf diese Weise wurden die löslichen Fragmente von den unlöslichen Komponenten der Cellulose, Hemicellulose und dem Lignin getrennt. Für die Ausgangsbiomasse lag der Gehalt an Extraktstoffen bei 23,4 Gew.-% mit einer Standardabweichung von 0,59 Gew.-% ($n = 19$).

Nach der Extraktion wurde das gereinigte Probenmaterial mittels Säurehydrolyse in quantifizierbare Komponenten überführt. Als Ergebnis lag so eine lösliche und eine unlösliche Fraktion vor. Aus beiden Fraktionen wurde jeweils der Proteingehalt bestimmt. Darüber hinaus wurde in dem unlöslichen Rückstand der Aschegehalt ermittelt. Mit den so erhaltenen Anteilen konnte der säureunlösliche Anteil des Lignins berechnet werden, indem der Asche- und Proteinanteil von der unlöslichen Fraktion subtrahiert wurde. Der Rückstand wurde als säureunlösliches Lignin definiert.

Für die untersuchte Biomasse erbrachte diese Methode reproduzierbare Ergebnisse für einen säureunlöslichen Ligninanteil von 13,85 Gew.-% mit einer Standardabweichung von 0,32 Gew.-% ($n = 10$). Die lösliche Hydrolysefraktion konnte sowohl für die Biomasse als auch die HTC-Kohlen problemlos photometrisch untersucht werden. Für die Ausgangsbiomasse konnte so ein säurelöslicher Ligninanteil von 9,13 Gew.-% mit einer Standardabweichung von 0,04 Gew.-% ($n = 10$) bestimmt werden. Der Gesamtgehalt von Lignin lag somit bei 22,99 Gew.-%. Neben dem Lignin enthält die lösliche Fraktion die mo-

nomeren Bausteine aus Cellulose (Glucose) und Hemicellulose (Xylose). Diese wurden mittels HPLC quantifiziert. Für die Biomasse konnte so ein Cellulose-Anteil von $32,54 \text{ Gew.}\% \pm 0,57 \text{ Gew.}\%$ ($n = 10$) bestimmt werden. Hemicellulose liegt mit $17,07 \text{ Gew.}\% \pm 0,46 \text{ Gew.}\%$ ($n = 10$) in der Biomasse vor.

6.1.5 Validierung der Methode zur Bestimmung des Gasvolumens

Zur Validierung der in Kapitel 3.1.3 dargestellten Methode wurden Referenzversuche durchgeführt, in denen der Liner mit Sand befüllt und in den Reaktor eingesetzt wurde. Anschließend wurde der Reaktor mittels Druckluft bzw. reinem CO_2 unter Druck gesetzt und verschlossen. In diesen Versuchen, die jeweils dreifach durchgeführt wurden, wurde das normierte Gesamtvolumen rechnerisch und experimentell bestimmt. Der rechnerische Ansatz erfolgte gemäß Kapitel 3.1.3, während für den experimentellen Ansatz Gas aus dem Reaktor in ein spezielles Gefäß mit Wasser abgelassen wurde. Über die Verdrängung von Wasser konnte abschließend das Gasvolumen bestimmt werden. Die gemittelten Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst.

Es konnte gezeigt werden, dass der Unterschied zwischen dem rechnerischen und praktisch bestimmten Volumen unter 10 % liegt. Aus diesem Grund wurde in den HTC-Versuchen jeweils das normierte Gesamtvolumen der Gasphase gemäß der semi-experimentellen Methode aus Kapitel 3.1.3 bestimmt. Auf diese Weise konnte das Gas unkontaminiert in einen Gasbeutel abgelassen werden und im Anschluss qualitativ analysiert werden.

Tabelle 6.7: Ergebnisse einer Validierung der Methode zur Bestimmung des Gasvolumens im Laborreaktor – Vergleich einer experimentellen ($V_{2N\text{-exp.}}$) und rechnerischen Bestimmung ($V_{2N\text{-rech.}}$) des Gasvolumens. Es sind jeweils die Mittelwerte von drei Wiederholungen dargestellt. Der HTC-Versuch war eine Einzelmessung.

Gas	P_1 / bar	$V_{2N\text{-exp.}}$ / ml	$V_{2N\text{-rech.}}$ / ml	Abw. / %
Luft	2,1	1802	1681	7
Luft	3,1	2582	2486	4
CO_2	3,1	2591	2486	4
CO_2	2,1	1806	1681	7
HTC	4,5	1767	1825	-3

6.2 Kalorische Berechnungen

Um die Auswirkungen einer möglichen Exothermie zu veranschaulichen, wird in Anlehnung an die Berechnungen von [34] eine kalorische Berechnung vorgenommen. Ziel der Berechnung ist es, für einen adiabatischen Reaktor die Temperaturerhöhung in Folge einer exothermen Reaktion zu berechnen. Ausgehend von Gleichung 2.2, welche die Umsetzung von Cellulose in Wasser und CO_2 beschreibt, wird gemäß [34] davon ausgegangen, dass die Reaktionswärme ΔH_R $-1191,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt [2].

Bei einem Einsatz von insgesamt 1 kg, bestehend aus 20 Gew.-% Cellulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)₄ und 80 Gew.-% H_2O , ergibt sich eine eingesetzte Stoffmenge für Cellulose $n_{\text{Cellulose},0}$ von 0,3086 mol; für Wasser $n_{\text{H}_2\text{O},0}$ von 44,4444 mol. Bei einem vollständigen Umsatz der Cellulose werden gemäß Gleichung 2.2 etwa 2,7032 mol Wasser gebildet, sodass die Gesamtmasse an Wasser im Reaktionsgemisch nach Reaktionsende 866,66 g beträgt. Der Wassergehalt der Reaktionsmischung erhöht sich demnach von 80 Gew.-% auf 86,67 Gew.-%.

Gemäß Gleichung 2.2 tritt bei einem vollständigen Umsatz von 0,3086 mol Cellulose eine Wärmeänderung in Höhe von $-367,7 \text{ kJ}$ auf. Diese freigesetzte Wärmemenge wird von der Reaktionsmischung im Reaktor aufgenommen. Es gilt für das konstante Volumen im Reaktor mit der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V , der Temperaturänderung dT und der Masse des Reaktionsgemisches m :

$$dQ_R = -dQ = m \cdot c_v \cdot dT \quad (6.3)$$

Da die Wärmekapazität von Wasser ($c_v = 4,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)²⁶ die Wärmekapazität der festen Bestandteile des Reaktionsgemisches um einen Faktor 2 überschreitet, werden die Feststoffe vernachlässigt. Es ergibt sich somit eine Temperaturerhöhung von 100,6 K.

Unter der Annahme, dass die Reaktion bei 180°C stattfindet, erhöht sich die Temperatur im Reaktor auf 280°C. Damit nimmt gemäß Gleichung 2.1 der Druck von etwa 10 bar auf 65 bar zu.

²⁶Die Temperaturabhängigkeit von c_v wurde für diese überschlägige Abschätzung vernachlässigt.

Für die HTC von LPM bedeutet der gezeigte Zusammenhang, dass sich unter Berücksichtigung von Gleichung 4.4 bei dem Einsatz von insgesamt 1 kg, bestehend aus 20 Gew.-% LPM und 80 Gew.-% H₂O, der Wassergehalt der Reaktionsmischung auf 88,1 Gew.-% erhöht. Bei einer Wärmeänderung in Höhe von -132 kJ ergibt sich somit insgesamt eine Temperaturerhöhung von etwa 35°C, sodass sich die Temperatur im Reaktor von 180°C auf 215°C erhöht. Der entsprechende Antoinedruck beträgt etwa 21 bar.

6.3 Nomenklatur thermodynamischer Größen

Für die Untersuchung der Reaktionswärme der HTC sind grundlegende thermodynamische Definitionen und deren Nomenklatur zu berücksichtigen. Grundsätzlich setzt sich die Gesamtenergie E_{ges} eines Systems additiv aus der kinetischen Energie E_{kin} , der potentiellen Energie E_{pot} und der inneren Energie U zusammen.

$$E_{ges} = E_{kin} + E_{pot} + U \quad (6.4)$$

Für die Änderung der Gesamtenergie gilt:

$$dE_{ges} = dE_{kin} + dE_{pot} + dU \quad (6.5)$$

Wird in dem System die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion betrachtet, so kann die Änderung von E_{kin} und E_{pot} vernachlässigt werden. Die Änderung der Gesamtenergie entspricht in diesem Fall der Änderung der inneren Energie ($dE_{ges} = dU$).²⁷ Gemäß des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik setzt sich die Änderung der inneren Energie additiv aus der Änderung der Wärme δQ und der Änderung der Arbeit δW zusammen:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (6.6)$$

Wird für die Änderung der Arbeit nur die Volumenänderungsarbeit zugelassen, folgt mit $\delta W = -pdV$ für dU :

$$dU = \delta Q - pdV \quad (6.7)$$

²⁷Die innere Energie U hängt von den Zustandsvariablen Temperatur T , Volumen V und der Stoffmenge n (bzw. der Masse m) ab: $U = U(T, V, n)$.

Für die Änderung der inneren Energie muss der isochore ($dV = 0$) von dem isobaren Prozess ($dp = 0$) unterschieden werden:

- Für **isochore** Prozesse entfällt mit $dV = 0$ der Term $-pdV$. Damit entspricht die Änderung der inneren Energie bei einem konstanten Volumen der Wärmeänderung:

$$dU = \delta Q \quad (6.8)$$

- Für **isobare** Prozesse muss mit $dp = 0$ dagegen zusätzlich die Enthalpie H berücksichtigt werden, welche sich additiv aus U und pV zusammensetzt ($H = U + pV$).²⁸ Für die Änderung von H gilt:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (6.9)$$

Nach Einsetzen des 1. Hauptsatzes (Gleichung 6.7) ergibt sich:

$$dH = \delta Q + Vdp \quad (6.10)$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass für isobare Prozesse mit $dp = 0$ die Enthalpieänderung der Wärmeänderung entspricht:

$$dH = \delta Q \quad (6.11)$$

Die Änderung der Wärme eines Systems wird also über die Gleichungen 6.8 und Gleichung 6.11 beschrieben, abhängig davon, ob es sich um eine isochore oder isobare Zustandsänderung handelt. Dieser Zusammenhang ist für die Durchführung von thermodynamischen Messungen (z. B. an einem DSC zur Messung der HTC Reaktionswärme) von Bedeutung und wird daher weiter definiert:

Ist die Wärmeänderung eines Systems durch eine chemische Reaktion bedingt, so wird die Änderung von H bzw. U durch die totalen Differentiale beschrieben. Für ein aus N Komponenten bestehendes homogenes Mehrkomponentensystem gelten somit für dU und dH unter Berücksichtigung der Zustandsvariablen:

²⁸Die Enthalpie H hängt von den Zustandsvariablen Temperatur T , Druck p und der Stoffmenge n (bzw. m) ab: $H = H(T, p, n)$.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_{ges}} \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_{ges}} \cdot dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \cdot dn_i \quad (6.12)$$

und

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_{ges}} \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_{ges}} \cdot dp + \sum \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \cdot dn_i \quad (6.13)$$

Findet die chemische Reaktion unter isochoren und isothermen Bedingungen statt, gilt für dU :

$$dU = \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \cdot dn_i \quad (6.14)$$

Handelt es sich um isotherme und isobare Reaktionsbedingungen ($T, p = \text{const.}$), dann ergibt sich für dH :

$$dH = \sum \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \cdot dn_i \quad (6.15)$$

Bedingt durch eine chemische Reaktion kommt es zu einer Stoffmengenänderung dn_i im System. Das Ausmaß dieser Änderung wird durch die Reaktionslaufzahl $d\xi$ beschrieben:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (6.16)$$

Für die Produkte einer Reaktion liegt der Wert des chemischen Koeffizienten $\nu_i > 0$, während dieser für Edukte $\nu_i < 0$ ist. Werden Gleichung 6.16 und 6.14 bzw. 6.15 zusammengefasst und auf $d\xi$ bezogen, so ergeben sich die Reaktionsgrößen ΔU_R und ΔH_R :

$$\frac{dU}{d\xi} = \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \cdot \nu_i = \Delta U_R \quad (6.17)$$

$$\frac{dH}{d\xi} = \sum \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \cdot \nu_i = \Delta H_R \quad (6.18)$$

Der Differentialquotient im mittleren Term der Gleichungen 6.17 und 6.18 entspricht jeweils der partiellen molaren Größe $U_{m,i}$ und $H_{m,i}$.

$$\Delta U_R = \sum U_{m,i} \cdot \nu_i \quad (6.19)$$

$$\Delta H_{\text{R}} = \sum H_{m,i} \cdot \nu_i \quad (6.20)$$

Weder die innere Energie noch die Enthalpie besitzen einen Nullpunkt. Daher wird der molare Energiegehalt der reagierenden Stoffe durch dessen molare Bildungswärme definiert. Die molare Bildungswärme eines Stoffes i entspricht dabei der Wärmeänderung, die bei dessen Bildung aus den entsprechenden Elementen auftritt. Den Elementen wird in diesem Fall per Definition eine Bildungswärme von 0 zugeordnet.

$$\Delta U_{\text{R}} = \sum U_{B,i} \cdot \nu_i \quad (6.21)$$

$$\Delta H_{\text{R}} = \sum H_{B,i} \cdot \nu_i \quad (6.22)$$

Unterschieden wird zwischen molarer Bildungs**energie** ΔU_B und molarer Bildungs**enthalpie** ΔH_B . Für viele Stoffe sind die sogenannten Standardbildungsenthalpien $\Delta H_{B,i}^\circ$ bekannt. Diese beziehen sich auf Standardbedingungen mit $T = 298 \text{ K}$ und $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. In diesen Fällen kann die Standardreaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{R}}^\circ$ entsprechend Gleichung 6.23 berechnet werden.

$$\Delta H_{\text{R}}^\circ = \sum \Delta H_{B,i}^\circ \cdot \nu_i \quad (6.23)$$

Für $\Delta U_{\text{R}}^\circ$ folgt entsprechend:

$$\Delta U_{\text{R}}^\circ = \sum \Delta U_{B,i}^\circ \cdot \nu_i \quad (6.24)$$

Die dargestellten Zusammenhänge bilden die Grundlage vieler kalorischer Berechnungen. Hierbei ist u. a. der Satz von Hess zu erwähnen, nach dem die Reaktionsenthalpie als Zustandsfunktion unabhängig vom Reaktionsweg ist. Die besondere Bedeutung dieses Satzes, der auch als Gesetz der konstanten Wärmesummen bekannt ist, besteht darin, dass auf diese Weise auch die Reaktionsenthalpien komplexer Reaktionen anhand von den in der Literatur aufgeführten Standardbildungswärmen oder auf Basis experimenteller Messungen (z. B. Verbrennungswärmen) berechnet werden können.

Wie die Enthalpieänderung dH ist die Reaktionsenthalpie ΔH_{R} druck- und

temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit wird vom Kirchhoff'schen Gesetz beschrieben. Entsprechend der Gleichung 6.9 gilt für den Zusammenhang zwischen ΔU_{R} und ΔH_{R}

$$dH = dU + d(pV) \quad \text{und} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)_{\text{R}} \quad (6.25)$$

Für Reaktionen, die in kondensierten Systemen stattfinden, d.h. bei denen nur flüssige und feste Stoffe beteiligt sind, kann $\Delta(pV)_{\text{R}}$ vernachlässigt werden. In diesen Fällen gilt:

$$\Delta H = \Delta U \quad (6.26)$$

Für Reaktionen, bei denen eine Gasphase beteiligt ist oder entsteht (z.B. bei der HTC), muss hingegen der Term $\Delta(pV)_{\text{R}}$ berücksichtigt werden.

Unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens gilt mit dem idealen Gasgesetz ($pV = nRT$) bei $p, T = \text{konst.}$ für die Änderung des Volumens:

$$dV = \frac{RT}{p} \cdot dn \quad (6.27)$$

Bezogen auf die Reaktionslaufzahl $d\xi$ folgt:

$$\frac{dV}{d\xi} = \frac{RT}{p} \cdot \frac{dn}{d\xi} \quad (6.28)$$

und

$$\Delta(V)_{\text{R}} = \frac{RT}{p} \cdot \Delta n_{\text{R}} \quad (6.29)$$

Dabei beschreibt Δn_{R} die durch die Reaktion hervorgerufene Stoffmengenänderung bezogen auf die Reaktionslaufzahl:

$$\Delta n_{\text{R}} = \frac{dn_{\text{R}}}{d\xi} = \frac{dn_1 + dn_2 + \dots}{d\xi} = \frac{\sum dn_i \cdot \nu_i}{dn_i} = \sum \nu_i \quad (6.30)$$

ΔH_{R} wird demnach durch Gleichung 6.31 beschrieben.

$$\Delta H_{\text{R}} = \Delta U_{\text{R}} + R \cdot T \cdot \sum \nu_i \quad (6.31)$$

Für Standardbedingungen gilt entsprechend:

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = \Delta U_{\text{R}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \sum \nu_i \quad T = 298 \text{ K} \quad (6.32)$$

Insgesamt zeigen die dargestellten Zusammenhänge, dass die Standardenthalpie eines Prozesses die als Wärme übertragene Energie ist (für $p = \text{konstant}$). Für das Reaktionsnetzwerk der HTC liegen in der Regel weder Werte für die Bildungswärmen der Ausgangsstoffe, noch der HTC-Kohlen vor. Darüber hinaus ist meist die vollständige Reaktionsgleichung unbekannt. Eine Berechnung der Reaktionswärme gemäß Gleichung 6.23 ist daher ohne zusätzliche Vereinfachungen und Annahmen, wie der Verwendung von Verbrennungswärmen gemäß Kapitel 2.4.2, meistens nicht möglich.

6.4 Daten der kinetischen Modellierung

Tabelle 6.8: Messdaten und Ergebnisse der kinetischen Modellierung. Zusammengetragen sind alle verwendeten Daten aus Gleichung 4.4 bis 4.12.

Nr.	t	T	1/T	c _H	c _O	ln(c _H -0,058)	ln(c _O -0,16)	a	b	v	ln(v _{exp})	ln(v _{calc})
-	min	°C	K	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	-	-	-	-	mg g ⁻¹ min ⁻¹	-	-
233	0	180	2,21E-03	0,0684	0,4006	-4,5659	-1,4246	121,79	63,37	1,9219	0,6533	0,7577
175	15	180	2,21E-03	0,0641	0,3895	-5,0995	-1,4719	121,79	63,37	1,2566	0,2284	-0,3791
176	60	180	2,21E-03	0,0630	0,3668	-5,2983	-1,5760	121,79	63,37	0,5071	-0,6791	-0,8904
186	300	180	2,21E-03	0,0614	0,3212	-5,6840	-1,8251	121,79	63,37	0,0585	-2,8396	-1,9299
81	0	200	2,11E-03	0,0625	0,3836	-5,4037	-1,4979	106,06	39,58	2,6796	0,9857	-0,2218
57	15	200	2,11E-03	0,0634	0,3578	-5,2140	-1,6205	106,06	39,58	1,4092	0,3430	0,0412
83	45	200	2,11E-03	0,0611	0,3340	-5,7764	-1,7487	106,06	39,58	0,5868	-0,5331	-1,2365
60	60	200	2,11E-03	0,0614	0,3399	-5,6840	-1,7154	106,06	39,58	0,4233	-0,8596	-1,0142
85	120	200	2,11E-03	0,0598	0,3216	-6,3200	-1,8226	106,06	39,58	0,1648	-1,8028	-2,4209
86	150	200	2,11E-03	0,0595	0,3170	-6,5023	-1,8515	106,06	39,58	0,1168	-2,1473	-2,8223
84	180	200	2,11E-03	0,0597	0,3086	-6,4070	-1,9063	106,06	39,58	0,0871	-2,4411	-2,6833
82	240	200	2,11E-03	0,0604	0,3010	-6,0323	-1,9590	106,06	39,58	0,0537	-2,9242	-1,9719
63	300	200	2,11E-03	0,0613	0,3052	-5,7138	-1,9296	106,06	39,58	0,0364	-3,3131	-1,2922
231	0	220	2,03E-03	0,0653	0,3432	-4,9199	-1,6972	89,13	21,76	4,0960	1,4100	1,3027
193	15	220	2,03E-03	0,0616	0,3306	-5,6268	-1,7684	89,13	21,76	1,4353	0,3613	-0,2123
201	60	220	2,03E-03	0,0611	0,3105	-5,7764	-1,8938	89,13	21,76	0,2901	-1,2374	-0,6445
204	300	220	2,03E-03	0,0597	0,2331	-6,3771	-2,6159	89,13	21,76	0,0187	-3,9774	-2,6022
232	0	240	1,95E-03	0,0643	0,3283	-5,0672	-1,7820	90,95	28,88	3,1492	1,1472	1,5982
215	15	240	1,95E-03	0,0619	0,3051	-5,5468	-1,9303	90,95	28,88	1,3642	0,3105	0,4691
217	60	240	1,95E-03	0,0598	0,2545	-6,3200	-2,3592	90,95	28,88	0,3325	-1,1011	-1,5434
218	300	240	1,95E-03	0,0595	0,1684	-6,5023	-4,7795	90,95	28,88	0,0243	-3,7179	-4,3673

6.5 Abschätzung der Reaktionswärme

Tabelle 6.9: Erweiterte Massen- und Energiebilanz für einen Versuch mit LPM in dem DSC. Dargestellt sind die Ansätze calc1 (gemäß Tabelle 4.4), calc2 und calc3.

calc1:	Biomasse (LPM)	→ Kohle + DOM _{TS}	+ CO ₂	+ H ₂ O		
M / g mol ⁻¹	0,314 C _{32,2} H _{52,2} NO _{21,4}	→ 0,286 C _{27,2} H _{25,2} NO _{5,3}	+ 2,35 CO ₂	+ 0,5 H ₂ O		
n / mmol	794,4	450,1	44,0	18,0		
m / g _{daf}	0,314	0,286	2,35	0,5		
HHV / MJ kg _{daf} ⁻¹	0,2494	0,1287	0,1034	0,0101		
	19,79 ^a	29,82 ^b	-	-		
				r = 4,70		
				ΔU _R ^{calc1} = -4446 J g _{daf} ⁻¹		
calc2:	Biomasse (LPM)	→ Kohle + DOM _{TS}	+ CO ₂	+ H ₂ O	+ CH ₄	
M / g mol ⁻¹	0,314 C _{32,2} H _{52,2} NO _{21,4}	→ 0,286 C _{27,2} H _{25,2} NO _{5,3}	+ 1,789 CO ₂	+ 1,628 H ₂ O	+ 0,538 CH ₄	
n / mmol	794,4	450,1	44,0	18,0	16,0	
m / g _{daf}	0,314	0,286	1,789	1,628	0,538	
HHV / MJ kg _{daf} ⁻¹	0,2494	0,1287	0,0787	0,0293	0,0086	
	19,79 ^a	29,82 ^b	-	-	55,64 ^b	
					r = 1,10	
					ΔU _R ^{calc2} = -2541 J g _{daf} ⁻¹	
calc3:	Biomasse (LPM)	→ Kohle + DOM _{TS}	+ CO ₂	+ H ₂ O	+ CH ₄	Volatile
M / g mol ⁻¹	0,314 C _{32,2} H _{52,2} NO _{21,4}	→ 0,286 C _{27,2} H _{25,2} NO _{5,3}	+ 0,826 CO ₂	+ 3,551 H ₂ O	+ 0,247 CH ₄	+ 1,249 CH _{0,89} N _{0,02}
n / mmol	794,4	450,1	44,0	18,0	16,0	13,2
m / g _{daf}	0,314	0,286	0,826	3,551	0,247	1,249
HHV / MJ kg _{daf} ⁻¹	0,2494	0,1287	0,0363	0,0639	0,0040	0,0165
	19,79 ^a	29,82 ^b	-	-	55,64 ^b	39,64 ^b
						r = 0,23
						ΔU _R ^{calc3} = -922 J g _{daf} ⁻¹

^a HHV Messwert gemäß DIN 51900-2. ^b HHV berechnet gemäß [120].

6.6 Thermodynamische Ergebnisse

Tabelle 6.10: Ergebnisse thermodynamischer Untersuchungen am Wärmestrom-DSC. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte aus einer Doppelbestimmung an der DSC. Aufgeführt sind elementare Zusammensetzung, die Brennwerte HHV, die Feststoffausbeuten ω_{yield} , die charakteristische Temperatur des ersten T_{P1} und zweiten T_{P2} Peaks, die Start- und Endtemperaturen des Integrationsbereiches $T_{I-\text{start}}$ und $T_{I-\text{end}}$ sowie die bestimmten Reaktionswärmen ΔU_R für Cellulose CEL, Lignin LIG, Xylose XYL, Schilf RE, Rotbuchenlaub EB, Rübenblatt BL, Landschaftspflegematerial LPM. Darüber hinaus sind die Daten aus Kapitel 4.3.4 für Gemisch 1 und Gemisch 2 als synthetische Biomassen (Ansatz I) und das berechnete Signal für LPM C^{calc} zusammengetragen.

		Messungen										Modellierung
		Modellkomponenten			reale Biomassen				Gemische			
	Einheit	CEL	LIG	XYL	RE	EB	BL	LPM	Gemisch 1	Gemisch 2	Berechnung LPM- C^{calc}	
C_{Edukt}	Gew.-%	43.8	52.6	39.7	47.5	49.3	45.4	47.6	-	-	-	
H_{Edukt}	Gew.-%	6.8	5	6.8	6.4	5.8	6	6.5	-	-	-	
N_{Edukt}	Gew.-%	0.0	0.1	0.0	0.4	0.6	4.6	1.8	-	-	-	
O_{Edukt}	Gew.-%	49.4	30.5	53.5	42.6	34.3	20.1	40.6	-	-	-	
Asche E_{dukt}	Gew.-%	-	12	-	3.1 ^b	10.0 ^a	24.0 ^a	3.5	3.2	3.2	-	
HHV E_{dukt} ^c	MJkg $_{TS}^{-1}$	16.8	21.6	15.4	17.7	19.3	18.1	19.1	18.1	15.1	-	
$C_{Produkt}$	Gew.-%	70.2	59.1	71.3	66.9	61.5	46.2	68.9	-	-	-	
$H_{Produkt}$	Gew.-%	4.5	4.1	4.3	4.5	4.9	5.5	5.6	-	-	-	
$N_{Produkt}$	Gew.-%	0.0	0.1	0.0	0.8	0.9	3.2	3.2	-	-	-	
$O_{Produkt}$	Gew.-%	25.2	22.4	24.3	25.3	20.0	1.6	16.2	-	-	-	
Asche P_{rodukt}	Gew.-%	-	14.4	-	2.5	12.7	43.5	6.4	-	-	-	
HHV P_{rodukt} ^d	MJkg $_{TS}^{-1}$	27.2	22.8	27.5	26.0	24.9	20.0	28.7	23.1	25.3	-	
ω_{yield}	Gew.-%	52.7	82.2	46.9	60.7	77.1	55.3	54.8	63.0	-	-	
TP_1	°C	256.5	-	231.7	222.8	214.2	208.9	208.7	194.4	194.8	230.0	
TP_2	°C	-	-	-	268.7	270.8	-	269.4	272.2	272.8	256.9	
$T_{I-start}$	°C	232.6	115.9	142.8	151.0	107.5	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	
T_{I-end}	°C	287.5	287.5	287.6	287.6	287.6	287.6	287.6	287.7	287.7	287.0	
ΔU_R	Jg $^{-1}$	-841.3	-281.2	-760.2	-749.7	-439.7	-439.1	-660.2	-622.5	-651.1	-593.7	

^a Analysiert durch das Thünen-Institut Hamburg.

^b Analysiert durch das Thünen-Institute Braunschweig.

^c Bestimmt gemäß DIN 51900-2.

^d Berechnet nach Gleichung 3.6.